



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2009

**João Miguel
Gomes de Sousa**

**Métodos de Monte Carlo para o cálculo de energias
livres absolutas**



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2009

**João Miguel
Gomes de Sousa**

Métodos de Monte Carlo para o cálculo de energias livres absolutas

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor António Luís Campos de Sousa Ferreira, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dr. Fernão Rodrigues Vístulo de Abreu
professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof.^a Dr.^a Maria Natália Dias Soeiro Cordeiro
professora associada da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Dr. António Luís Campos de Sousa Ferreira
professor associado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, o Professor António Luís Ferreira, pela dedicação e disponibilidade que sempre demonstrou.

palavras-chave

Cálculo de energias livres, relativas, absolutas, método dos histogramas, método das transições, cristal de Einstein, sólido de Lennard-Jones

resumo

Este trabalho analisa métodos eficientes de cálculo da energia livre absoluta da fase sólida de um sistema de Lennard-Jones, a partir da determinação das diferenças de energia livre relativas a um sistema de referência. Para isso, introduz-se um novo método de cálculo que permite conhecer essas diferenças partindo das cadeias de Markov dos estados gerados independentemente por cada um dos sistemas, e criando uma terceira cadeia onde os estados aparecem numa proporção igual à razão entre as suas funções de partição. Adicionalmente, tenta-se desenvolver alterações ao sistema de referência, que tipicamente é o cristal de Einstein, de forma a que os dois sistemas visitem zonas comuns do espaço de fases e se possa aplicar o método anterior. Concluiu-se que não é possível, na aproximação de partículas independentes, encontrar um sistema desse tipo.

keywords

Free energy calculation, relative, absolute, histogram method, transition method, Einstein crystal, Lennard-Jones solid

abstract

This work studies efficient methods for absolute free energy calculations of Lennard-Jones solids, from the knowledge of the free energy differences relative to a reference system. For that purpose, a new method is introduced which evaluates those differences from the two independently generated Markov chains of both systems, by creating a new chain in which those states appear in a ratio that is proportional to the ratio of their partition functions. Additionally, alterations are proposed to the reference system, typically the Einstein crystal, so as to force it to visit the same regions in phase space as the LJ solid. Condition which is necessary to apply the previous method. The conclusion is that such modifications are not possible if the particles are set to be independent from each other.

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
2	SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO NO ENSEMBLE CANÓNICO	3
2.1	Colectividade canónica.....	3
2.2	Amostragem por importância.....	4
2.3	Cadeias de Markov	5
2.4	Algoritmo de Metropolis	8
2.5	Simulações com potencial de Lennard-Jones.....	9
2.6	Energia livre	11
2.7	Cristal de Einstein.....	12
2.7.1	Centro de massa fixo	13
3	DIFERENÇAS DE ENERGIA LIVRE	15
3.1	Método dos histogramas.....	15
3.1.1	Histogramas simples.....	15
3.1.2	Histogramas múltiplos.....	17
3.2	Método das transições	18
3.2.1	Transições entre estados microscópicos	18
3.2.2	Transições entre estados macroscópicos	21
3.2.2.1	Estimar distribuição de probabilidade estacionária	23
3.2.2.2	Estimar razão entre o número de estados totais	25
3.3	Resultados.....	28

4	ENERGIAS LIVRES ABSOLUTAS	31
4.1	Metodologia.....	31
4.2	Variação da temperatura do cristal de Einstein	34
4.3	Potencial generalizado.....	35
4.4	Potencial efectivo	38
4.5	Trabalho futuro.....	41
5	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	45

1 Introdução

As simulações computacionais de sistemas de muitas partículas têm as suas origens no algoritmo de Metropolis, Rosenbluth, Teller e Teller [1], em 1953, conhecido por Metropolis Monte Carlo, que lançaram as bases ainda hoje utilizadas pela maioria dos métodos modernos. A primeira aplicação ao potencial de interacção de Lennard-Jones surge em 1957 [2], com Wood e Parker. O algoritmo baseia-se na ideia de que é possível conhecer a média estatística de uma observável sobre todo um ensemble realizando apenas uma média simples sobre um conjunto limitado de estados, se estes forem gerados de acordo com uma probabilidade estacionária correspondente à distribuição de equilíbrio do sistema.

No entanto, quantidades que dependem do volume total do espaço de fases acessível, como a energia livre e a entropia, não podem ser avaliadas directamente desta forma. A integração analítica ou numérica sobre todo o espaço de configurações microscópicas não é, para a maioria dos sistemas, realizável, dada a quantidade de variáveis envolvidas mesmo para um número pequeno de partículas. Em contrapartida, existem excepções, como são os modelos simples de partículas independentes acopladas a um ponto na rede cristalina, que são uma aproximação do comportamento de um sistema real na fase sólida. A energia livre de sistemas gasosos a baixas densidades também pode ser conhecida aplicando correcções à expressão da pressão do gás ideal, técnica conhecida como expansão virial, ou recorrendo ao método da partícula de inserção de Widom [3].

Comparativamente mais simples, é o problema de calcular as diferenças de energia livre entre dois sistemas. O método mais comum é o da integração termodinâmica. Neste trabalho, é analisado o método dos histogramas de Ferrenberg e Swendsen [4,5], uma técnica que se baseia na estimativa da densidade de estados de um sistema, a partir do histograma de energias observadas, e na sua extrapolação para outros pontos termodinâmicos não muito afastados. A diferença de energias livres entre dois sistemas pode ser retirada dessa reponderação. Propõe-se, ainda, um novo método baseado numa dinâmica que combina duas cadeias de Markov de estados geradas independentemente em dois sistemas diferentes, para criar uma terceira cadeia. Os estados aparecem na terceira cadeia numa proporção directamente relacionada com a razão das funções de partição dos dois sistemas, ou, equivalentemente, a diferença de energias livres entre eles. O método recorre à

construção de uma matriz de todas as transições possíveis entre os estados de ambos sistemas, e esta é utilizada para estimar a distribuição estacionária da terceira cadeia, numa abordagem semelhante à de Wang para estimar a densidade de estados de um sistema [6].

Uma das principais limitações destes métodos é o facto de uma simulação gerar um conjunto de estados que está limitado a uma zona restrita do espaço de fases, e não tem necessariamente informação relevante para outros sistemas noutros pontos termodinâmicos. Para comparar dois sistemas é necessário, por isso, garantir que as zonas visitadas por ambos se sobreponham significativamente. Outros métodos existem, como o *umbrella sampling* [7], que ultrapassam esse problema gerando os estados com uma distribuição de probabilidade diferente que lhe permite atingir regiões mais alargadas do espaço de fases.

O problema de determinar a energia livre absoluta de sistemas arbitrários pode assim ser ultrapassado calculando as diferenças de energia livre relativas a um sistema de referência. Para tal, é necessário construir uma trajectória termodinâmica que une os dois sistemas, ao longo da qual são aplicados os métodos descritos atrás. Neste trabalho é estudado o sólido de Lennard-Jones e utilizada a técnica de Frenkel e Ladd [8] que o transforma, reversivelmente, num sistema de referência por variação de um parâmetro de acoplamento λ aplicado ao potencial. Originalmente, a referência utilizada foi o cristal de Einstein, um sistema de partículas independentes ligadas ao seu ponto de rede por um potencial harmónico simples. Uma vez que as zonas do espaço de fases visitadas por ambos os sistemas são distintas, é necessário realizar várias simulações para valores intermédios de λ que garantam uma sobreposição progressiva. Tal facto acarreta um custo computacional elevado. Idealmente, apenas duas simulações seriam necessárias para garantir essa sobreposição, uma para o sistema de referência e outra para o sistema em estudo.

De forma a aproximar as regiões visitadas no espaço de fases, neste trabalho são propostas modificações ao sistema de referência de forma a que o seu comportamento se aproxime do de um sólido de Lennard-Jones, mantendo simultaneamente a simplicidade necessária para que o cálculo da energia livre absoluta a partir da integração sobre o espaço de configurações seja realizável, analítica ou numericamente.

Uma introdução necessária aos métodos de Monte Carlo no contexto dos objectivos deste trabalho é apresentada no capítulo 2. No capítulo 3 é introduzido o método das transições para o cálculo de energias livres relativas, assim como algumas conclusões relativamente à sua relação com o método dos histogramas. No capítulo 4 explica-se como aplicar estas técnicas no cálculo de energias livres absolutas de um sólido de Lennard-Jones, e são descritas as várias tentativas de modificação do sistema de referência, partindo de um cristal de Einstein simples. As conclusões são apresentadas no capítulo final.

2 Simulações de Monte Carlo no ensemble canónico

2.1 Colectividade canónica

Uma colectividade estatística, ou ensemble, é uma idealização que consiste num conjunto muito numeroso de réplicas de um sistema, onde cada uma representa um possível estado que lhe é acessível. Sendo um estado identificado por um ponto P no espaço de fases e $d\mu$ o elemento de volume infinitesimal desse espaço, então a probabilidade de encontrar o sistema numa vizinhança $d\mu$ de P é definida por $\rho_{ens}(P)d\mu$, onde ρ_{ens} é a função de distribuição característica do ensemble. A média estatística sobre o ensemble de qualquer grandeza física A é dada pelo integral:

$$\langle A \rangle = \int_{EF} A(P) \rho_{ens}(P) d\mu \quad (2.1)$$

onde a integração é feita sobre todo o espaço de fases.

Considere-se um sistema fechado, de paredes rígidas, que pode trocar energia com um reservatório de calor à temperatura T . Nestas condições o número de partículas N , o volume V e a temperatura T são fixas, e a colectividade a que pertence o sistema designa-se de canónica. A função de distribuição de probabilidade é dada por [9]:

$$\rho_{NVT}(P) d\mu = \frac{\exp[-\beta H(P)] d\mu}{\int_{EF} \exp[-\beta H(P)] d\mu} \quad (2.2)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, e $H(P)$ é o valor do Hamiltoniano do sistema quando este se encontra na vizinhança do ponto P . O termo no numerador da fracção é conhecido como o factor de Boltzmann e o integral no denominador que normaliza a probabilidade é a função de partição Z .

Seja $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$, onde o vector $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, o conjunto das coordenadas de posição de todas as N partículas, que define uma configuração microscópica do sistema, e

$\mathbf{p}^N = \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$, com $\mathbf{p}_i = (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})$, o conjunto dos seus momentos. O Hamiltoniano do sistema é formado por um termo de energia potencial, que depende apenas de \mathbf{r}^N , e um termo de energia cinética, função de \mathbf{p}^N . Geralmente a integração sobre o termo cinético pode ser resolvida analiticamente e as médias de funções $A(\mathbf{p}^N)$ são facilmente determinadas [10]. O problema surge para funções do tipo $A(\mathbf{r}^N)$. Neste caso a equação (2.1) reduz-se a uma integração sobre o espaço de configurações:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{EC} A(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta E(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N}{\int_{EC} \exp[-\beta E(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \quad (2.3)$$

onde $E(\mathbf{r}^N)$ representa o termo potencial da energia.

A dimensionalidade do espaço de coordenadas ($3N$ variáveis) proíbe a resolução numérica dos integrais em (2.3). É neste contexto que surgem os métodos de Monte Carlo, cuja ideia subjacente é a de limitar a integração a um número finito M de estados do espaço total de configurações. O problema fundamental é o da escolha desses estados tal que o erro da estimativa $\langle A \rangle_M$ seja mínimo. O método mais intuitivo, a que se chama amostragem simples, passa por seleccionar estados aleatoriamente com igual probabilidade, e determinar a média de A sobre esses estados. No entanto esta escolha é geralmente pobre, já que o integral é dominado por um número muito reduzido de estados. Será de esperar que uma amostragem que privilegie estes estados origine uma estimativa mais aproximada de $\langle A \rangle$.

2.2 Amostragem por importância

Sabendo à partida quais os estados que contribuem significativamente para o integral, podem-se escolher apenas esses e ignorar os restantes, obtendo uma boa estimativa de $\langle A \rangle$ com um número reduzido de termos. Esta escolha, que se chama amostragem por importância, faz-se de acordo com uma distribuição de probabilidade $p(t)$

$$\langle A \rangle_M = \frac{\sum_{t=1}^M A(t) [p(t)]^{-1} \exp[-\beta E(t)]}{\sum_{t=1}^M [p(t)]^{-1} \exp[-\beta E(t)]} \quad (2.4)$$

onde $A(t) = A[\mathbf{r}^N(t)]$ e $E(t) = E[\mathbf{r}^N(t)]$ representam, respectivamente, os valores que a observável A e a energia potencial E assumem para a configuração t do subconjunto M .

É possível estabelecer uma analogia entre um sistema real e um sistema simulado segundo um método de Monte Carlo com amostragem por importância [11]. A quantidade mensurável $\langle A \rangle$ obtida num laboratório para um sistema real deste tipo não é mais que uma média temporal da grandeza A sobre os estados a que esse sistema acedeu durante o tempo de medição. Esses estados representam apenas uma pequena parte de todo o espaço de fases. O sistema está efectivamente a amostrar os estados de acordo com uma distribuição de probabilidade, e essa distribuição é, no ensemble canónico, a de equilíbrio de Boltzmann

$$p(t) = \frac{e^{-\beta E(t)}}{Z_{conf}} \quad (2.5)$$

onde Z_{conf} é a parte configuracional da função de partição. Daí que, substituindo a equação (2.5) em (2.4), apareça naturalmente o resultado

$$\langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{t=1}^M A(t) \quad (2.6)$$

reduzindo o problema ao cálculo de uma simples média aritmética. De notar que este método calcula apenas a razão entre os integrais na equação (2.3), não permitindo conhecer cada um deles separadamente. Por isso não é possível usá-lo para determinar directamente a função de partição Z , e as quantidades de que dela dependem, como a energia livre de Helmholtz $F = -\beta^{-1} \ln Z$.

Para gerar estados com a distribuição de probabilidade $p(t)$ desejada, a solução utilizada passa pelo uso de cadeias de Markov.

2.3 Cadeias de Markov

Uma cadeia de Markov é um processo estocástico que faz evoluir o sistema de um estado μ para um estado ν de tal forma que essa transição é independente da história do sistema. Por outras palavras, a partir de μ , existe uma probabilidade de transição para ν , $\Gamma(\mu \rightarrow \nu)$ que obedece às seguintes condições: (1) não varia no tempo e (2) depende somente das propriedades de μ e ν , e não dos estados anteriores visitados pelo sistema. A

probabilidade $\Gamma(\mu \rightarrow \mu)$ do sistema continuar no estado μ não tem necessariamente de ser zero mas, uma vez que um qualquer estado tem de ser gerado a partir de μ , deve verificar-se a condição

$$\sum_v \Gamma(\mu \rightarrow v) = 1 \quad (2.7)$$

No contexto das simulações de Monte Carlo, o processo é aplicado sequencialmente de tal forma que μ gera v , v gera um outro estado λ , e assim sucessivamente, até que, para tempos suficientemente longos, a sucessão de estados gerados obedeça a uma única distribuição estacionária, que é a distribuição pretendida (neste caso a de equilíbrio de Boltzmann). Nessa situação diz-se que o sistema atingiu o equilíbrio.

Seja a probabilidade de encontrar o sistema no estado μ no tempo discreto t , definida como $p(\mu, t)$, então

$$p(\mu, t) = \sum_v \Gamma(v \rightarrow \mu) p(v, t-1) \quad (2.8)$$

A condição de equilíbrio escreve-se como

$$\lim_{t \rightarrow \infty} p(\mu, t) = p(\mu) \quad (2.9)$$

onde $p(\mu)$ é a distribuição estacionária pretendida.

Pode-se ainda definir uma matriz Π a partir das probabilidades de transição Γ , onde o elemento da linha v e da coluna μ é $\pi_{v\mu} = \Gamma(\mu \rightarrow v)$. A condição (2.7) é equivalente a impor que a soma dos valores de cada coluna de Π seja igual a 1.

A equação (2.8) pode escrever-se como

$$\mathbf{p}(t) = \Pi \mathbf{p}(t-1) = \Pi^t \mathbf{p}(0) \quad (2.10)$$

onde \mathbf{p} é um vector cujos elementos são as probabilidades $p(\mu)$ de cada estado. Para tempos suficientemente longos é atingido o equilíbrio:

$$\mathbf{p} = \Pi \mathbf{p} \quad (2.11)$$

e portanto \mathbf{p} é o vector próprio à direita da matriz Π a que corresponde o valor próprio um.

Para garantir que a distribuição estacionária gerada seja a de equilíbrio de Boltzmann, $p(\mu) = e^{-\beta E(\mu)} / Z$, fixam-se duas condições adicionais [11]: ergodicidade e equilíbrio local.

Ergodicidade

A condição de ergodicidade impõe que o processo de Markov permita ao sistema atingir qualquer estado a partir de qualquer outro estado, dado o número de passos suficiente. Assim, uma vez que todos os estados são acessíveis, garante-se que não existe um μ tal que $p(\mu) = 0$, que é proibido pela equação (2.5). Esta condição permite que se fixem algumas das probabilidades de transição Γ como nulas, o que simplifica muitas vezes o algoritmo, mas impõe que exista sempre pelo menos um caminho não nulo que una um estado a qualquer outro, embora possa ser muito improvável.

Equilíbrio local

Num sistema em equilíbrio, a taxa a que o sistema faz transições a partir de e para o estado μ tem de ser igual, o que equivale a impor

$$\sum_{\nu} \Gamma(\mu \rightarrow \nu) p(\mu) = \sum_{\nu} \Gamma(\nu \rightarrow \mu) p(\nu) \quad (2.12)$$

ou, aplicando a condição (2.7),

$$p(\mu) = \sum_{\nu} \Gamma(\nu \rightarrow \mu) p(\nu) \quad (2.13)$$

Este requisito não é, no entanto, suficiente para garantir que a distribuição de probabilidade tenda para $p(\mu)$, partindo de qualquer estado, uma vez que o processo pode atingir um equilíbrio dinâmico, em que essa probabilidade alterna ciclicamente entre diferentes valores[11]. Impõe-se assim a condição mais restrita de equilíbrio local

$$\Gamma(\mu \rightarrow \nu) p(\mu) = \Gamma(\nu \rightarrow \mu) p(\nu) \quad (2.14)$$

segundo a qual, no equilíbrio, há tantas transições de μ para ν como de ν para μ . Esta condição é suficiente mas não estritamente necessária [12].

Para a distribuição canónica, a condição de equilíbrio local fica

$$\frac{\Gamma(\mu \rightarrow \nu)}{\Gamma(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p(\nu)}{p(\mu)} = e^{-\beta[E(\nu) - E(\mu)]} \quad (2.15)$$

2.4 Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis *et al* [1], foi a primeira solução para o problema de gerar um conjunto de estados com distribuição de probabilidade adequada. Pode ser visto como um passeio aleatório na região do espaço de fases onde o termo a integrar é significativo. São propostos deslocamentos que são aceites se não afastam muito a trajectória dessa região. Após cada proposta, aceite ou não, registam-se os valores das grandezas a determinar, para o cálculo da média final.

Um passo de Monte Carlo é construído em duas fases. Na primeira é proposto um novo estado com probabilidade $g(\mu \rightarrow \nu)$ e posteriormente é feita a decisão de aceitar ou não essa transição, com probabilidade $acc(\mu \rightarrow \nu)$. Assim:

$$\Gamma(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu) acc(\mu \rightarrow \nu) \quad (2.16)$$

No caso do algoritmo de Metropolis os dois estados μ e ν correspondem a duas configurações microscópicas \mathbf{r}^N e \mathbf{r}'^N , que se distinguem apenas pela posição de uma das partículas. Esta é seleccionada com igual probabilidade $1/N$ e deslocada com probabilidade uniforme para um ponto num cubo de lado $2r_d$ centrado na partícula. A matriz de probabilidade g de selecção de um novo estado é, por isso, simétrica, ou seja, verifica a igualdade $g(\mathbf{r}^N \rightarrow \mathbf{r}'^N) = g(\mathbf{r}'^N \rightarrow \mathbf{r}^N)$.

Há uma certa flexibilidade na escolha de $acc(\mu \rightarrow \nu)$. Tem apenas de obedecer à condição de equilíbrio local, equação (2.15). A escolha de Metropolis *et al* foi:

$$acc(\mathbf{r}^N \rightarrow \mathbf{r}'^N) = \min\left(1, \exp\left[-\beta\{E(\mathbf{r}'^N) - E(\mathbf{r}^N)\}\right]\right) \quad (2.17)$$

Uma vez que, num algoritmo comum de Metropolis, os estados diferem apenas na posição de uma partícula i , pode-se substituir o cálculo das diferenças da energia total do sistema pela diferença $E_i(\mathbf{r}'^N) - E_i(\mathbf{r}^N)$, onde E_i representa apenas a energia da partícula i . Para o caso de um potencial de interacção de pares simples, como é o potencial de Lennard-Jones analisado a seguir, este facto permite o cálculo de acc N vezes mais rapidamente.

É importante realçar que, neste método de amostragem, mesmo quando um deslocamento é rejeitado, a contribuição da configuração \mathbf{r}^N deve novamente ser contada para a média, sob pena de afectar os resultados de erros sistemáticos significativos [10].

A escolha da quantidade r_d , a distância máxima possível em cada direcção de que se pode deslocar uma partícula, é um factor importante na eficiência do algoritmo. Se r_d é muito grande, é provável que a configuração resultante tenha uma alta energia e o deslocamento proposto seja rejeitado. Se é muito pequeno, a diferença de energia potencial é provavelmente pequena e a maioria dos deslocamentos serão aceites. Em ambos os casos a correlação entre as configurações no tempo t e no tempo seguinte $t+1$ é elevada e a amostragem do espaço é ineficiente. Por esta razão é frequente encontrar na literatura a regra de que uma aceitabilidade de 50% leva à amostragem óptima do espaço, embora tal não seja rigorosamente verdade para todos os casos[10]. r_d pode ser ajustado iterativamente numa fase inicial para atingir esse valor de aceitabilidade.

2.5 Simulações com potencial de Lennard-Jones

Dado que o objectivo é o de testar métodos de cálculo de energias livres considera-se, neste trabalho, sistemas de partículas que interagem segundo o potencial de Lennard-Jones (LJ), para os quais existem resultados obtidos por diferentes métodos. Este potencial incluiu um termo repulsivo a curtas distâncias (devido ao princípio de exclusão de Pauli) e um termo atractivo de longo alcance (forças de Van der Waals), e para uma par de partículas i e j é

$$E_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.18)$$

onde ϵ é a profundidade do poço de potencial e σ a distância finita a que o potencial é nulo. É normalmente conveniente, em simulações computacionais, representar as grandezas em unidades reduzidas, ou seja, em função das unidades básicas de comprimento σ e de energia ϵ :

$$r^* = \frac{r}{\sigma} \quad \rho^* = \frac{\rho}{\sigma^3} \quad E^* = \frac{E}{\epsilon} \quad T^* = \frac{T k_B}{\epsilon} \quad P^* = \frac{P \sigma^3}{\epsilon} \quad (2.19)$$

Este esquema permite que os resultados de uma simulação num determinado estado ρ^* e T^* possam ser usados para descrever diferentes estados ρ e T de sistemas com valores particulares de ϵ e σ . Além disso, as quantidades de interesse assim representadas são da ordem da unidade, evitando erros de *overflow* e *underflow* que acontecem facilmente com

as quantidades em unidades reais. Considera-se, daqui para a frente, para simplificação da notação, que todas as quantidades estão representadas nas unidades acima definidas.

A energia potencial total de um conjunto de N partículas interagindo de acordo com o potencial de Lennard-Jones é, em unidades reduzidas,

$$E^{LJ}(\mathbf{r}^N) = \sum_i^N \sum_{j>i}^N 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.20)$$

Uma simulação de Monte Carlo tem como objectivo fornecer informação sobre as propriedades de um sistema macroscópico. No entanto a maioria das simulações não pode esperar lidar com o número de partículas de um sistema real. Por esta razão é considerado um sistema modelo de N partículas, numa caixa de lado $L = V^{1/3}$, rodeado por um conjunto infinito de réplicas em seu redor que simulam um volume infinito. Impõe-se, assim, uma condição de fronteira tal que cada uma dessas partículas, na posição \mathbf{r}_i tem imagens em todas as caixas vizinhas nas posições $\mathbf{r}_i + L(n_x \hat{i} + n_y \hat{j} + n_z \hat{z})$ onde n_x , n_y e n_z são números inteiros positivos e negativos. Se no decorrer do algoritmo de Metropolis uma partícula é deslocada para fora da caixa, uma réplica sua entrará na face oposta, mantendo o número de partículas no volume V igual a N .

O potencial de Lennard-Jones decai rapidamente com a distância, pelo que é frequente usar a convenção da imagem mínima [13] juntamente com as condições fronteira. Segundo esta, o potencial de interacção entre duas partículas i e j é calculado apenas entre as suas imagens mais próximas, o que equivale a considerar, para efeitos de cálculo do potencial de i , apenas aquelas partículas que estão localizadas dentro de uma caixa de lado L centrado em i . Esta condição é eficientemente implementada fazendo [13]:

$$r_{ij,x} \leftarrow r_{ij,x} - L \times \text{int}(r_{ij,x}/L) \quad (2.21)$$

com iguais equações para as direcções y e z . $r_{ij,x}$ é a componente x do vector que une as posições das partículas i e j , e a função $\text{int}(a)$ devolve o inteiro mais próximo de a .

É também frequente, para potenciais de curto alcance, recorrer a uma distância máxima r_c (raio de *cutoff*) a partir da qual são desprezadas as interacções entre as partículas: $E_{ij}^{LJ}(r_{ij} > r_c) = 0$. Nestes casos, se o potencial intermolecular não é rigorosamente zero para $r > r_c$ é frequente corrigir os erros sistemáticos que afectam a energia potencial adicionando um termo de correcção de longo alcance à energia potencial [10]. Neste trabalho

foi escolhido um raio r_c igual a metade do lado da caixa, $r_c = L/2$ (ou $L = [N/\rho]^{1/3}$) e desprezados os termos de longo alcance.

2.6 Energia livre

A energia livre de Helmholtz no ensemble canónico está directamente relacionada com a função de partição: $F = -k_B T \log(Z)$. A função de partição é proporcional ao integral do factor de Boltzmann sobre todo o espaço de fases [9]:

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right] = \frac{1}{N!} Z_{cin} Z_{conf} \quad (2.22)$$

onde Z_{cin} e Z_{conf} são, respectivamente, os termos cinético (integral sobre os momentos) e configuracional (integral sobre as coordenadas de posição) de Z . O integral sobre os momentos tem solução analítica imediata que depende do comprimento de onda térmico de de Broglie λ_T [14]: $Z_{cin} = \lambda_T^{-3}$.

O termo $N!$ é incluído na definição de Z devido à necessidade de considerar a indistinguibilidade das partículas. A permuta da posição de duas partículas de uma configuração não altera o estado macroscópico do sistema. Para a fase sólida, por outro lado, cada partícula está associada a um ponto na rede e logo não são consideradas indistinguíveis. Nesse caso, $N!$ não aparece na definição da função de partição. A energia livre é, então:

$$F = -k_B T \left[\log(Z_{conf}) + \log(Z_{cin}) - N(\log N - 1) \right] \quad (2.23)$$

onde o último termo é a aproximação de Stirling de $\log(1/N!)$ e por essa razão não está presente quando se consideram fases sólidas.

Neste trabalho, a variável F referir-se-á apenas à parte configuracional da energia livre e, uma vez que são apenas consideradas diferenças de energia livre para sistemas na fase sólida, não se incluiu o termo $\log(1/N!)$. Isto é $F = -k_B T \log(Z_{conf})$. Pelas mesmas razões, para simplificar a notação, a variável Z representa apenas a parte configuracional da função de partição. A parte cinética pode sempre ser determinada analiticamente.

O conhecimento da energia livre é de particular importância no estudo de diagramas de fase. Num sistema com N , V e T fixos, isolado mecanicamente e em contacto com um reservatório de calor, a energia livre $F = E - TS$ é mínima no equilíbrio [9]. Para conhecer

em que fase se encontra o sistema num determinado ponto do espaço termodinâmico, basta encontrar aquela que tem menor energia livre.

No entanto, como se viu na secção 2.2, não é possível medir directamente a energia livre de uma simulação segundo um algoritmo convencional, uma vez que esta não é uma simples média estatística de uma quantidade observável¹. A energia livre, e outras quantidades relacionadas como a entropia, estão directamente relacionadas com o volume do espaço de fases acessível ao sistema. A tarefa de resolver o integral (2.22), analítica ou numericamente, sobre todo esse espaço é impossível para a maioria dos sistemas. As excepções, analisadas neste trabalho, são sistemas de partículas independentes (ou outras unidades independentes simples) sujeitas a potenciais que permitem a solução analítica ou numérica desse integral sobre todo o espaço de configurações. O sistema mais simples deste tipo é o cristal de Einstein introduzido a seguir. Outros são analisados no capítulo 4. Comparativamente mais simples é, no entanto, o cálculo de diferenças de energia livre entre sistemas, tema que é abordado no capítulo 3.

2.7 Cristal de Einstein

Um cristal de Einstein é um sistema constituído por partículas independentes acopladas à sua posição na rede cristalina por um potencial harmónico. É de particular interesse uma vez que a função de partição tem solução analítica trivial. A energia potencial total de um sólido de Einstein é dada por

$$E^{eins}(\mathbf{r}^N) = k \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i})^2 = k \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{r}_i^2 \quad (2.24)$$

onde $\Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i}$ é o vector que une a partícula na posição \mathbf{r}_i ao ponto correspondente na rede cristalina $\mathbf{r}_{0,i}$, e k a constante de “mola” que define a intensidade do potencial.

Uma vez que as N partículas são independentes, a parte configuracional da função de partição é facilmente determinada:

¹ Pode-se argumentar que $\langle e^{\beta E} \rangle = Z^{-1} = e^{\beta F}$, no entanto, na prática, os estados que contribuem significativamente para essa média (valores elevados de $\exp(\beta E)$) não são acessíveis ao sistema numa simulação no ensemble canónico (que se concentram para valores maiores de $\exp(-\beta E)$).

$$Z^{eins} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta k x^2} dx \right)^{3N} = \left(\frac{\pi}{\beta k} \right)^{3N/2} \quad (2.25)$$

A energia livre correspondente:

$$\beta F^{eins} = \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{\pi}{\beta k} \right) \quad (2.26)$$

Uma quantidade de especial interesse é a densidade de estados $\Omega(E)$, o número de estados acessíveis ao sistema com energia E .

$$\Omega(E) dE = \int_{\sum_{i=1}^N d\mathbf{r}_i^2 \leq E+dE} d\mathbf{r} = \frac{3N}{2} \frac{(\pi/k)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)} E^{3N/2+1} dE \quad (2.27)$$

onde a função gamma Γ (não confundir com a probabilidade de transição) observa as seguintes propriedades: $x! = \Gamma(x+1)$, $\Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1)$, $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ e $\Gamma(1) = 1$.

2.7.1 Centro de massa fixo

Se uma simulação é realizada para um conjunto de partículas sujeitas ao potencial de Einstein então estas partículas não se afastarão muito do seu ponto de equilíbrio correspondente na rede cristalina. Neste trabalho, no entanto, será necessário avaliar a quantidade $E^{eins}(\mathbf{r}^N)$ para um conjunto de partículas que evoluiu segundo um potencial total ou parcialmente de Lennard-Jones. Para potenciais deste tipo não há penalidade se as partículas se afastam muito dos seus pontos na rede, uma vez que apenas importa a distância entre elas. Nesta situação o cristal, como um todo, pode-se movimentar, e as quantidades $\Delta \mathbf{r}_i$ atingem valores da ordem de L . Para evitar este problema é frequente realizar a simulação com a restrição de que o centro de massa do sólido permaneça fixo.

Na condição de centro de massa fixo, redefine-se $\Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i} - \Delta \mathbf{r}_{cm}$, onde $\Delta \mathbf{r}_{cm} = \mathbf{r}_{cm} - \mathbf{r}_{0,cm}$ é o desvio acumulado do centro de massa do sistema. Esta quantidade pode ser actualizada facilmente ao longo da simulação. Se num passo da cadeia de Markov é proposto o deslocamento da partícula i de uma quantidade Δ_i , então isto provoca um desvio de Δ_i/N no centro de massa, e $\Delta \mathbf{r}_{cm} \rightarrow \Delta \mathbf{r}_{cm} + \Delta_i / N$.

Uma das consequências da utilização da condição de centro de massa fixo é a de que é necessário adicionar correcções à diferença de energias livres do sólido de Lennard-Jones

e o cristal de Einstein [10]. Essas correcções são facilmente determinadas para estes dois sistemas e anulam-se no limite termodinâmico. Mesmo que, para outros sistemas onde essas correcções não são conhecidas, é sempre possível realizar um estudo de efeitos de tamanho finito e extrapolar para o limite de número de partículas infinito [14].

3 Diferenças de Energia Livre

A diferença de energia livre entre dois sistemas com volumes iguais, mas a temperaturas diferentes, pode ser calculada por integração termodinâmica. Sabendo que:

$$\left(\frac{\partial [\beta F]}{\partial \beta} \right)_{VN} = \langle E \rangle \quad (3.1)$$

então:

$$\beta_2 F_2 - \beta_1 F_1 = \int_{\beta_1}^{\beta_2} \langle E \rangle d\beta \quad (3.2)$$

e é possível estabelecer uma expressão análoga para uma integração a temperatura constante e volume variável. Para calcular este integral são necessários vários passos intermédios de β e é essencial garantir que o percurso de integração é reversível. Por esta razão não pode ser utilizado para estudar transições de fase de primeira ordem, para as quais pode ocorrer histerese [10].

3.1 Método dos histogramas

A informação que uma simulação de Monte Carlo no ensemble canónico pode fornecer está limitada ao ponto no espaço de variáveis termodinâmicas a que foi realizada, um β , ρ e N característico. O método dos histogramas, simples e múltiplos, permite em parte, ultrapassar este problema, extrapolando a partir dos dados de uma ou várias simulações.

Uma vez que estes métodos se baseiam na estimativa da densidade de estados do sistema, permitem também determinar energias livres, a menos de uma constante.

3.1.1 Histogramas simples

O método dos histogramas simples, introduzida por Ferrenberg e Swendsen em 1988 [4], é uma técnica que, dada uma determinada simulação de Monte Carlo a que se atribui

um índice j , realizada a uma temperatura inversa β_j , permite extrapolar os resultados para outras temperaturas próximas.

Seja $\Omega(E)$, a densidade de estados do sistema, uma medida da quantidade de estados com energia E acessíveis ao sistema. A probabilidade estacionária de encontrar um estado com energia E é

$$p(E) = \Omega(E) \frac{e^{-\beta_j E}}{Z(\beta_j)} \quad (3.3)$$

Registando o número de configurações visitadas com uma dada energia E num histograma h_j , é possível fazer a aproximação $p(E)dE \approx h_j(E)dE/M_j$ onde dE é a largura de cada classe de energia E do histograma e $M_j = \sum_E h_j(E)$ o número total de estados observados.

A principal ideia subjacente ao método é que a densidade de estados $\Omega(E)$ pode ser retirada da equação (3.3), a menos de uma constante multiplicativa desconhecida, a função de partição $Z(\beta_j)$.

$$\Omega(E) \approx \frac{h_j(E)}{M_j} e^{\beta_j E} Z(\beta_j) \quad (3.4)$$

A média estatística da observável A a uma temperatura inversa β passa a ser

$$\langle A(\beta) \rangle = \frac{\sum_E A(E) \Omega(E) e^{-\beta E}}{\sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}} \approx \frac{\sum_E A(E) h_j(E) e^{-(\beta - \beta_j)E}}{\sum_E h_j(E) e^{-(\beta - \beta_j)E}} \quad (3.5)$$

A diferença de energias livres entre os dois pontos termodinâmicos é dada por:

$$\beta F(\beta) - \beta_j F(\beta_j) = -\ln \left[\frac{Z(\beta)}{Z(\beta_j)} \right] = -\ln \left[\frac{\sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}}{Z(\beta_j)} \right] = -\ln \left[\sum_E \frac{h_j(E)}{M_j} e^{-(\beta - \beta_j)E} \right] \quad (3.6)$$

A gama de temperaturas para a qual este método gera boas aproximação de $\langle A(\beta) \rangle$ é limitado. Os estados gerados a uma determinada temperatura β_j , numa simulação finita, estão limitados a uma zona do espaço de fases onde o factor de Boltzmann correspondente é significativo. A uma temperatura β muito diferente de β_j os estados que contribuem para

$\langle A(\beta) \rangle$ estão numa zona necessariamente diferente e não é possível garantir que tenham sido gerados pela simulação j com estatística adequada.

3.1.2 Histogramas múltiplos

Para obter valores de $\langle A \rangle_M$ numa gama maior de temperaturas que aquela que é permitida no método dos histogramas simples, podem-se combinar resultados de várias simulações a temperaturas diferentes. O peso que cada uma das simulações terá na média final deverá ser tanto maior quanto mais a temperatura da simulação se aproxima da temperatura a extrapolar. O problema de definir correcta e optimamente esses pesos é resolvido pelo método dos histogramas múltiplos de Ferrenberg e Swendsen [5].

Sejam $h_j(E)$, $j=1,2,\dots,R$ um conjunto de histogramas de energia obtidos de R simulações realizadas às temperaturas β_j . De cada uma obtém-se uma estimativa da densidade de estados a partir da equação (3.4). A estimativa conjunta é

$$\Omega(E) = \sum_{j=1}^R w_j(E) \frac{h_j(E)}{M_j} e^{\beta_j(E-F_j)} \quad (3.7)$$

onde $w_j(E)$ é o peso atribuído à simulação j . A determinação desta quantidade faz-se minimizando o erro da estimativa e pode-se demonstrar [14] que tal acontece quando:

$$w_j(E) = \left[\sum_{l=1}^R \frac{M_l e^{\beta_l(E-F_l)}}{M_j e^{\beta_j(E-F_j)}} \right]^{-1} \quad (3.8)$$

onde $M_l = \sum_E h_l(E)$ e F_j e F_l as energia livres dos sistema j e l . Assim, de (3.7) e (3.8),

$$\Omega(E) = \frac{\sum_{j=1}^R h_j(E)}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l(E-F_l)}} \quad (3.9)$$

A melhor aproximação da média de A fica assim definida

$$\langle A(\beta) \rangle = \frac{\sum_E \left\{ \sum_{j=1}^R A_j(E) h_j(E) e^{-\beta E} \right\}}{Z(\beta)} \quad (3.10)$$

A energia livre $F(\beta)$ a uma determinada temperatura inversa β é calculada, a menos de uma constante desconhecida, por

$$\beta F(\beta) = -\ln Z(\beta) = -\ln \left[\sum_E \left\{ \sum_{j=1}^R h_j(E) e^{-\beta E} / \sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l(E-F_l)} \right\} \right] \quad (3.11)$$

As equações (3.10) e (3.11) têm de ser resolvidas iterativamente, dada uma estimativa inicial, até à convergência, permitindo apenas determinar a diferença de energia livre relativamente a uma referência, usualmente fazendo $F_0 = 0$.

O método foi originalmente concebido para combinar resultados obtidos a temperaturas diferentes, mas a sua aplicação é sempre possível desde que se consiga estabelecer uma relação entre as funções de densidade de estados dos diferentes sistemas (a temperaturas diferentes são iguais). Esta ideia já foi aplicada para generalizar este método para incluir extrapolações em densidade, assim como temperatura [15].

3.2 Método das transições

Introduz-se aqui um novo método que permite encontrar a diferença de energia livre entre dois sistemas a partir da construção de uma cadeia de Markov associada a transições entre estados gerados independentemente por cada um dos sistemas no ensemble canónico.

3.2.1 Transições entre estados microscópicos

Considerem-se dois sistemas que evoluem independentemente nas suas respectivas cadeias de Markov, segundo um algoritmo de Metropolis convencional. Identifica-se cada um dos sistemas por uma variável $\sigma = 0,1$, a que se dá o nome “fase”. O termo é usado de uma forma livre, não tendo necessariamente uma relação com a fase macroscópica em que se encontra o sistema real.

Introduza-se, agora, uma terceira cadeia construída a partir das duas cadeias originais da seguinte forma:

- Iniciar num estado r_σ de uma das fases σ .
- Tentar a transição para um estado $r_{1-\sigma}$ do sistema na outra fase $1-\sigma$, escolhido com uma probabilidade uniforme. Aceitar essa transição com uma probabilidade:

$$acc(r_\sigma, \sigma \rightarrow r_{1-\sigma}, 1-\sigma) = \min\left(1, e^{\beta_{1-\sigma} E_{1-\sigma}(r_{1-\sigma}) - \beta_\sigma E_\sigma(r_\sigma) + (2\sigma-1)c}\right) \quad (3.12)$$

onde $E_\sigma(r_\sigma)$ é a energia do estado r_σ do sistema σ , e c é uma constante arbitrária.

O significado desta escolha de acc será evidente à frente.

- Se a transição é rejeitada, continuar no estado r_σ de σ , e tentar a transição para um outro estado $r'_{1-\sigma}$ de $1-\sigma$.
- Repetir um número suficiente de vezes até obter uma boa estatística.

É importante realçar que as transições são propostas apenas entre estados de diferentes cadeias, não sendo permitidas transições dentro da mesma cadeia. Isto equivale a dizer que $acc(r_\sigma, \sigma \rightarrow r_\sigma, \sigma) = 0$. Existe, no entanto, uma probabilidade, que pode ser diferente de zero, do sistema continuar no mesmo estado:

$$acc(r_\sigma, \sigma \rightarrow r_\sigma, \sigma) = 1 - \sum_{r_{1-\sigma}} acc(r_\sigma, \sigma \rightarrow r_{1-\sigma}, 1-\sigma) \quad (3.13)$$

A terceira cadeia assim construída é constituída por estados identificados por (r_σ, σ) , uma variável referente ao estado microscópico r_σ e ao sistema original a que pertence, σ .

As probabilidades Γ de transição desta cadeia são formadas por um termo de selecção g e um de aceitação acc . Uma vez que os estados da cadeia alternativa são escolhidos com igual probabilidade, o termo $g(r_\sigma, \sigma \rightarrow r_{1-\sigma}, 1-\sigma)$ de selecção corresponde à probabilidade estacionária $p(r_{1-\sigma})$ de encontrar o estado $r_{1-\sigma}$ nessa cadeia, ou seja, para o caso de simulações no ensemble canónico que se considera neste trabalho, obedece à distribuição estacionária de Boltzmann:

$$g(r_\sigma, \sigma \rightarrow r_{1-\sigma}, 1-\sigma) = \frac{\exp^{-\beta_{1-\sigma} E_{1-\sigma}(r_{1-\sigma})}}{Z_{1-\sigma}} \quad (3.14)$$

O termo de aceitação está definido em (3.12). Assim:

$$\Gamma(r_{1-\sigma}, 1-\sigma \rightarrow r_\sigma, \sigma) = \frac{e^{-\beta_\sigma E_\sigma(r_\sigma)}}{Z_\sigma} \min\left(1, e^{\beta_\sigma E_\sigma(r_\sigma) - \beta_{1-\sigma} E_{1-\sigma}(r_{1-\sigma}) - (2\sigma-1)c}\right) \quad (3.15)$$

Sendo $p(r_\sigma, \sigma)$ a probabilidade estacionária de um estado (r_σ, σ) na terceira cadeia então, da condição de equilíbrio local (2.14),

$$\frac{p(r_\sigma, \sigma)}{p(r_{1-\sigma}, 1-\sigma)} = \frac{\Gamma(r_{1-\sigma}, 1-\sigma \rightarrow r_\sigma, \sigma)}{\Gamma(r_\sigma, \sigma \rightarrow r_{1-\sigma}, 1-\sigma)} = \frac{Z_{1-\sigma}}{Z_\sigma} e^{-(2\sigma-1)c} \quad (3.16)$$

A razão entre as funções de partição (e logo a diferença de energias livres) retira-se directamente da distribuição estacionária da terceira cadeia. Daqui se percebe a escolha que se fez para a função de aceitação *acc*.

A probabilidade estacionária de encontrar a terceira cadeia na fase σ é igual à soma das probabilidades $p(r_\sigma, \sigma)$ sobre os estados r_σ :

$$p(\sigma) = \int_{r_\sigma} p(r_\sigma, \sigma) dr_\sigma \quad (3.17)$$

Integrando a equação (3.16) sobre r_σ e $r_{1-\sigma}$ sucessivamente obtém-se

$$\frac{p(\sigma)}{p(1-\sigma)} = \frac{Z_{1-\sigma}}{Z_\sigma} \frac{\Omega_\sigma^{tot}}{\Omega_{1-\sigma}^{tot}} e^{-(2\sigma-1)c} \quad (3.18)$$

onde o termo $\Omega_\sigma^{tot} = \int_{r_\sigma} dr_\sigma$ representa o número total de estados acessíveis ao sistema na fase σ . A diferença de energia livre entre os dois sistemas é facilmente calculada.

$$\beta_\sigma F_\sigma - \beta_{1-\sigma} F_{1-\sigma} = \ln \left(\frac{Z_{1-\sigma}}{Z_\sigma} \right) = (2\sigma-1)c + \ln \frac{p(\sigma)}{p(1-\sigma)} + \ln \frac{\Omega_{1-\sigma}^{tot}}{\Omega_\sigma^{tot}} \quad (3.19)$$

A constante c é arbitrária e pode ajustar-se de forma a que a terceira cadeia contenha igual número de estados das duas cadeias originais, isto é, $p(\sigma) = p(1-\sigma) = 0.5$.

A descrição anterior parece sugerir uma forma simples e imediata de determinar a diferença de energia livre entre dois sistemas. Uma vez que à partida os estados r_σ já são conhecidos para cada uma das fases σ , basta gerar a terceira cadeia percorrendo as duas cadeias originais com o algoritmo apresentado acima. O termo $p(\sigma)/p(1-\sigma)$ é estimado a partir da razão entre o número de observações da fase σ e $1-\sigma$ na terceira cadeia.

Na realidade, a aplicação desta forma do método tem associados vários problemas, o principal dos quais é o facto do termo $\ln(\Omega_{1-\sigma}^{tot}/\Omega_\sigma^{tot})$ ser, à partida, desconhecido. Na secção 3.2.2.2 discutem-se formas de estimar este valor noutro contexto. Mesmo assumindo que esse factor é conhecido (pode ser determinado analiticamente para o caso do cristal de Einstein, por exemplo) ou nulo (se o número de estados acessíveis a cada um dos dois sistemas é igual) o algoritmo é ineficiente, uma vez que frequentemente atinge um estado (r_σ, σ) do qual a transição para outro estado $(r_{1-\sigma}, 1-\sigma)$ é muito pouco provável, limitando

desse modo o número de transições e assim a precisão dos resultados. Por exemplo, para uma execução do algoritmo entre dois sólidos de Einstein simulados a temperaturas $T=1.0$ e $T=1.1$, o número de transições de uma cadeia para a outra é na ordem de 20 em 10^5 possíveis, e a diferença de energia livre obtida de várias execuções oscila em torno do valor esperado com um erro da ordem de 30%, não convergindo.

3.2.2 Transições entre estados macroscópicos

Em alternativa a simular a terceira cadeia com o método de Monte Carlo será vantajoso usar a informação sobre todas as transições $r_\sigma, \sigma \rightarrow r_{1-\sigma}, 1-\sigma$ possíveis. Constrói-se assim uma matriz Π das probabilidades de transição Γ . Uma vez que $\Gamma(r_{1-\sigma}, 1-\sigma \rightarrow r_\sigma, \sigma)$ definido na equação (3.15), não pode ser calculado sem o conhecimento à priori da função de partição Z_σ , será necessário encontrar uma forma de estimar essa probabilidade.

Em lugar de definir a cadeia de Markov no espaço de fases de cada sistema, r_σ , é conveniente projectar a dinâmica no espaço de uma variável macroscópica adequada, definindo uma probabilidade de transição entre macroestados. A escolha mais lógica para essa variável é a energia E_σ da configuração associada ao estado r_σ . Define-se, assim, $\Gamma(E_{1-\sigma}, 1-\sigma \rightarrow E_\sigma, \sigma)$, a probabilidade do sistema transitar de um estado de energia $E_{1-\sigma}$, na fase $1-\sigma$, para um estado de σ com energia E_σ .

Para tratar todas as energias E_σ acessíveis ao sistema é, neste momento, necessário discretizar esta variável em várias classes com valor central E_σ e largura dE_σ . A probabilidade de transição entre estados é obtida somando Γ , definido em (3.15), sobre todos estados r_σ com energia pertencente à classe E_σ

$$\Gamma(E_{1-\sigma}, 1-\sigma \rightarrow E_\sigma, \sigma) = \alpha \frac{e^{-\beta_\sigma E_\sigma}}{Z_\sigma} \Omega_\sigma(E_\sigma) dE_\sigma \min\left(1, e^{\beta_\sigma E_\sigma - \beta_{1-\sigma} E_{1-\sigma} - (2\sigma-1)c}\right) \quad (3.20)$$

onde α é uma constante arbitrária.

Relembrando que o histograma de energias $h_\sigma(E_\sigma)$ obtido na cadeia do sistema σ tem uma relação directa com a densidade de estados $\Omega_\sigma(E_\sigma)$, equação (3.4), pode-se estimar a probabilidade de transição por:

$$\Gamma(E_{1-\sigma}, 1-\sigma \rightarrow E_\sigma, \sigma) = \alpha h_\sigma(E_\sigma) dE_\sigma \min\left(1, e^{\beta_\sigma E_\sigma - \beta_{1-\sigma} E_{1-\sigma} - (2\sigma-1)c}\right) \quad (3.21)$$

onde se assume a condição de normalização $\sum_{E_\sigma} h_\sigma(E_\sigma) dE_\sigma = 1$.

As probabilidades estacionárias obtêm-se da condição de equilíbrio local:

$$\frac{p(E_\sigma, \sigma)}{p(E_{1-\sigma}, 1-\sigma)} = \frac{\Gamma(E_{1-\sigma}, 1-\sigma \rightarrow E_\sigma, \sigma)}{\Gamma(E_\sigma, \sigma \rightarrow E_{1-\sigma}, 1-\sigma)} = \frac{Z_{1-\sigma}}{Z_\sigma} \frac{\Omega_\sigma(E_\sigma) dE_\sigma}{\Omega_{1-\sigma}(E_{1-\sigma}) dE_{1-\sigma}} e^{-(2\sigma-1)c} \quad (3.22)$$

A probabilidade total $p(\sigma)$ de encontrar o sistema σ na terceira cadeia é:

$$p(\sigma) = \sum_{E_\sigma} p(E_\sigma, \sigma) \quad (3.23)$$

Define-se ainda o número de total de estados acessíveis a cada um dos sistemas σ :

$$\Omega_\sigma^{tot} = \sum_{E_\sigma} \Omega_\sigma(E_\sigma) dE_\sigma \quad (3.24)$$

Pode-se, deste modo, escrever a probabilidade estacionária na terceira cadeia como:

$$p(E_\sigma, \sigma) = \frac{\Omega(E_\sigma) dE_\sigma}{\Omega_\sigma^{tot}} p(\sigma) \quad (3.25)$$

que corresponde ao produto da probabilidade de encontrar um estado de energia E_σ no sistema σ (razão entre o número de estados do sistema σ com energia E_σ e o seu número de estados total) com a probabilidade de encontrar a terceira cadeia na fase σ , $p(\sigma)$.

Reajustando a equação (3.22):

$$p(E_\sigma, \sigma) \Omega_{1-\sigma}(E_{1-\sigma}) dE_{1-\sigma} = p(E_{1-\sigma}, 1-\sigma) \Omega_\sigma(E_\sigma) dE_\sigma \frac{Z_{1-\sigma}}{Z_\sigma} e^{-(2\sigma-1)c} \quad (3.26)$$

e somando ambos os membros sobre todas as energias E_σ e $E_{1-\sigma}$, obtém-se

$$p(\sigma) \Omega_{1-\sigma}^{tot} = p(1-\sigma) \Omega_\sigma^{tot} \frac{Z_{1-\sigma}}{Z_\sigma} e^{-(2\sigma-1)c} \quad (3.27)$$

A expressão para a diferença de energia livre é igual à obtida anteriormente

$$\beta_\sigma F_\sigma - \beta_{1-\sigma} F_{1-\sigma} = \ln \left(\frac{Z_{1-\sigma}}{Z_\sigma} \right) = (2\sigma-1)c + \ln \frac{p(\sigma)}{p(1-\sigma)} + \ln \frac{\Omega_{1-\sigma}^{tot}}{\Omega_\sigma^{tot}} \quad (3.28)$$

A vantagem principal desta formulação relativamente ao método apresentado na secção anterior é que permite estimar a distribuição estacionária $p(E_\sigma, \sigma)$ e usar essa informação para calcular $p(\sigma)$, e fá-lo considerando todas as transições possíveis, embora esteja sujeita a erros associados à discretização da energia em classes.

3.2.2.1 Estimar distribuição de probabilidade estacionária

Matriz de transições

Se o sistema $\sigma = 0$ tem l_0 classes de energias E_0 e o sistema $\sigma = 1$ tem l_1 classes de energias E_1 , define-se um vector \mathbf{Q} dos estados (E_σ, σ) da terceira cadeia:

$$\mathbf{Q} = \left\{ (E_0^1, 0), (E_0^2, 0), \dots, (E_0^{l_0}, 0), (E_1^1, 1), (E_1^2, 1), \dots, (E_1^{l_1}, 1) \right\} \quad (3.29)$$

Seja a matriz Π definida pelas probabilidades de transição Γ , onde o elemento da linha i e da coluna j se define como $\pi_{ij} = \Gamma(Q_j \rightarrow Q_i)$, ou seja, a probabilidade de transição do j -ésimo estado de \mathbf{Q} para o i -ésimo. Esquemáticamente, esta matriz pode ser vista como um conjunto de 4 submatrizes:

$$\Pi = \begin{bmatrix} 1 - \sum_{E_1} \Gamma(E_0, 0 \rightarrow E_1, 1) & \Gamma(E_1, 1 \rightarrow E_0, 0) \\ \Gamma(E_0, 0 \rightarrow E_1, 1) & 1 - \sum_{E_0} \Gamma(E_1, 1 \rightarrow E_0, 0) \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

Uma vez que as transições $(E_\sigma^m, \sigma) \rightarrow (E_\sigma^n, \sigma)$, $m \neq n$, dentro da mesma fase não são permitidas, as submatrizes na diagonal de Π têm elementos nulos excepto na diagonal ($m = n$), que correspondem à probabilidade de a fase do sistema não se alterar, ie,

$$\Gamma(E_\sigma^m, \sigma \rightarrow E_\sigma^m, \sigma) = 1 - \sum_{n=1}^{l_\sigma} \Gamma(E_\sigma^m, \sigma \rightarrow E_\sigma^n, 1 - \sigma) \quad (3.31)$$

que está de acordo com a condição anterior de que a soma dos elementos das colunas da matriz de transição seja igual a um.

Como se viu na secção 2.3, pode-se escrever a relação entre as probabilidades estacionárias e a matriz de transição na forma:

$$\mathbf{p} = \Pi \mathbf{p} \quad (3.32)$$

onde \mathbf{p} é um vector formado pelos elementos $p_i = p(Q_i)$, $i = 1, 2, \dots, l_0 + l_1$. Logo

$$p(0) = \sum_{i=1}^{l_0} p_i \quad \text{e} \quad p(1) = \sum_{i=l_1}^{l_0+l_1} p_i \quad (3.33)$$

A matriz Π pode ser construída a partir dos dados das simulações dos dois sistemas aplicando a equação (3.21) e ajustando a constante α de forma a que todos os elementos de

Π sejam não negativos (de preferência com valores da ordem de 1). É claro da forma da equação (3.32) que \mathbf{p} pode ser obtido encontrando o vector próprio à direita de Π que tem valor próprio um.

O gráfico da Figura 3.1 (à esquerda) apresenta um exemplo do resultado do cálculo de $p(E_\sigma, \sigma)$ por este método para dois sistemas de Einstein com histogramas construídos analiticamente pelas a partir da função de densidade de estados – equação (2.27). O comportamento desta função é regular excepto para energias baixas, para as quais a imprecisão associada ao cálculo de \mathbf{p} é evidente. Uma vez que os histogramas são conhecidos com exactidão, o erro estará associado às limitações computacionais de um cálculo que envolve simultaneamente valores muito pequenos e muito elevados na matriz Π .

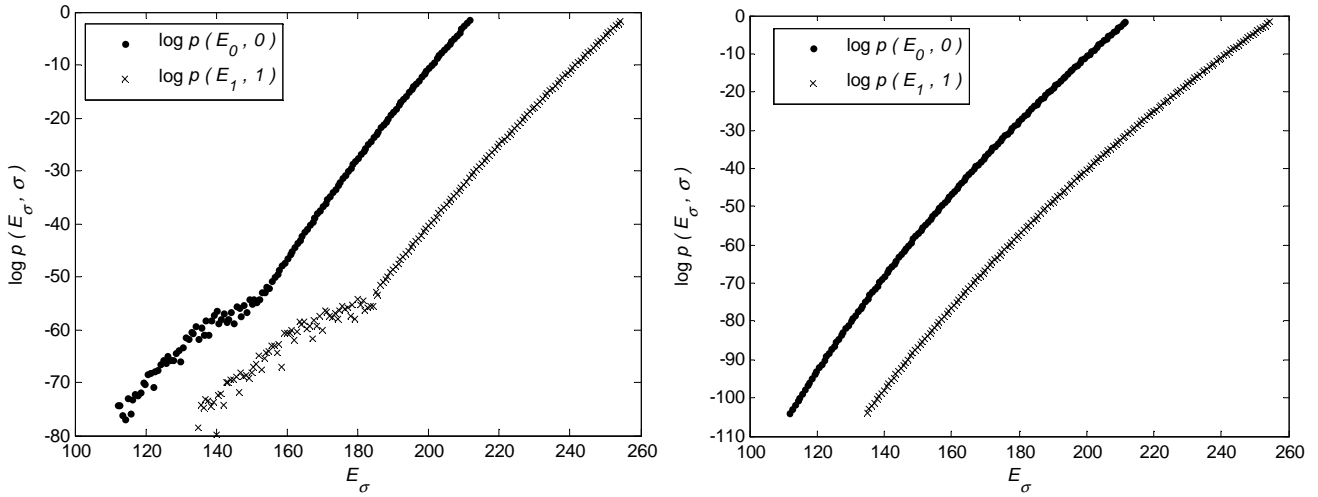


Figura 3.1 – Logaritmo das probabilidades estacionárias $p(E_\sigma, \sigma)$ para dois sólidos de Einstein de temperaturas $T_0 = 1.0$ e $T_1 = 1.2$, e constante $c = 0.3667$, calculado através da diagonalização numérica da matriz de transições (esquerda) e a partir de um sistema de equações (direita).

Sistema de equações

A forma da equação de equilíbrio local (3.22) sugere outro método para estimar a distribuição estacionária $p(E_\sigma, \sigma)$. Sabendo que as probabilidades de transição Γ podem ser estimadas pela equação (3.21), é possível estabelecer um sistema de equações:

$$\ln p(E_0, 0) - \ln p(E_1, 1) = \ln \Gamma(E_1, 1 \rightarrow E_0, 0) - \ln \Gamma(E_0, 0 \rightarrow E_1, 1) \quad (3.34)$$

para todas as combinações possíveis de E_0 e E_1 . Este método tem a vantagem de lidar com os logaritmos de $p(E_\sigma, \sigma)$, evitando os erros do método anterior associados à computação no limite $p(E_\sigma, \sigma) \rightarrow 0$, como se pode ver do gráfico à direita na Figura 3.1. Embora o esforço computacional envolvido na resolução do sistema de equações seja maior, a esti-

mativa da distribuição de probabilidade estacionária é mais adequada pelo que foi este o método de facto utilizado neste trabalho.

3.2.2.2 Estimar razão entre o número de estados totais

Para resolver a equação (3.28) e encontrar a diferença de energias livres entre os dois sistemas falta apenas conhecer o termo que relaciona as densidades de estado totais, $\ln(\Omega_{1-\sigma}^{tot}/\Omega_{\sigma}^{tot})$. Este termo aparece quando os intervalos de energias acessíveis a cada um são diferentes, ou quando os dois sistemas são essencialmente diferentes, tal que as funções de densidade de estados são distintas: $\Omega_{\sigma}(E) \neq \Omega_{1-\sigma}(E)$.

A relação entre a probabilidade estacionária de dois estados na terceira cadeia pode escrever-se como:

$$\frac{p(E_{\sigma}, \sigma)}{p(E_{1-\sigma}, 1-\sigma)} = \frac{p(\sigma)}{p(1-\sigma)} \frac{\Omega_{\sigma}(E_{\sigma}) dE_{\sigma}}{\Omega_{1-\sigma}(E_{1-\sigma}) dE_{1-\sigma}} \frac{\Omega_{1-\sigma}^{tot}}{\Omega_{\sigma}^{tot}} \quad (3.35)$$

Considere-se agora que existe uma zona de sobreposição dos histogramas, um intervalo de energias onde cada um dos dois sistemas pode ser encontrado, $E_{\sigma} = E_{1-\sigma} = E_{sobr}$. Se os sistemas são idênticos, tal que $\Omega_{\sigma}(E) = \Omega_{1-\sigma}(E)$, então, da equação (3.35), para essa zona:

$$\ln \frac{\Omega_{1-\sigma}^{tot}}{\Omega_{\sigma}^{tot}} = \ln \frac{p(E_{sobr}, \sigma)}{p(E_{sobr}, 1-\sigma)} - \ln \frac{p(\sigma)}{p(1-\sigma)} - \ln \frac{dE_{\sigma}}{dE_{1-\sigma}} \quad (3.36)$$

Uma vez que as estimativas de $p(E_{sobr}, \sigma)$ e $p(\sigma)$ foram obtidas pelos métodos descritos anteriormente, e as larguras dos histogramas dE_{σ} são conhecidas à partida, a constante $\ln(\Omega_{1-\sigma}^{tot}/\Omega_{\sigma}^{tot})$ fica definida, desde que exista uma zona no espaço de energias que seja comum aos dois sistemas.

A equação (3.36) define, na realidade, um conjunto de várias equações, tantas quantas classes de energia E_{sobr} existem, e cada uma dá origem a uma estimativa diferente da razão $\ln(\Omega_{1-\sigma}^{tot}/\Omega_{\sigma}^{tot})$. Um possível método para encontrar um valor adequado dessa razão, pode ser encontrar o valor médio das diferenças $\ln p(E_{sobr}, \sigma) - \ln p(E_{sobr}, 1-\sigma)$.

Substituindo a equação (3.36) em (3.28), pode-se reduzir o problema ao cálculo de

$$\beta_{\sigma} F_{\sigma} - \beta_{1-\sigma} F_{1-\sigma} = \ln \left(\frac{Z_{1-\sigma}}{Z_{\sigma}} \right) = (2\sigma - 1)c + \ln \frac{p(E_{sobr}, \sigma)}{p(E_{sobr}, 1-\sigma)} - \ln \frac{dE_{\sigma}}{dE_{1-\sigma}} \quad (3.37)$$

Onde o logaritmo da razão entre as probabilidades estacionárias das energias na zona de sobreposição poder ser, mais uma vez, obtido da média das diferenças entre os logaritmos: $\ln p(E_{sobr}, \sigma) - \ln p(E_{sobr}, 1-\sigma)$.

Por outro lado, definindo $p_{coex}(\sigma) = \sum_{E_{coex}} p(E_{\sigma}, \sigma)$, a probabilidade de encontrar a terceira cadeia na fase σ dentro da zona de sobreposição, então somando ambos os lados da equação (3.26) apenas sobre as energias que pertencem a essa zona, obtém-se

$$\beta_{\sigma} F_{\sigma} - \beta_{1-\sigma} F_{1-\sigma} = \ln \left(\frac{Z_{1-\sigma}}{Z_{\sigma}} \right) = (2\sigma - 1)c + \ln \frac{p_{sobr}(\sigma)}{p_{sobr}(1-\sigma)} \quad (3.38)$$

Neste caso, uma vez que a soma é feita apenas sobre as mesmas energias E_{sobr} , a razão entre os estados totais de cada sistema nesse intervalo é um, e $\ln(\Omega_{1-\sigma}^{tot}/\Omega_{\sigma}^{tot}) = 0$.

As diferentes equações aqui apresentadas servem para realçar a ideia de que, para conhecer a diferença de energias livres entre dois sistemas, é sempre necessário conhecer a razão entre o número total de estados que lhes são acessíveis nos intervalos de energias considerados, uma vez que é esta a quantidade que normaliza as probabilidades $p(E_{\sigma}, \sigma)$ (equação (3.25)).

Quando as funções $\Omega_{\sigma}(E_{\sigma})$ são desconhecidas, para estimar essa razão é obrigatório verificar as seguintes condições:

- 1) existe uma zona de sobreposição dos histogramas de energia com estatística suficiente;
- 2) os sistemas são idênticos e como tal pode-se afirmar que $\Omega_{\sigma}(E) = \Omega_{1-\sigma}(E)$, ou, pelo menos, têm uma relação conhecida.

Estas são exactamente as mesmas condições em que o método dos histogramas é aplicável.

Não é possível, por isso, utilizar estes métodos para comparar directamente dois sistemas diferentes, como por exemplo um cristal de Einstein e um sólido de Lennard-Jones. Isto porque a forma da função de densidade de estados é distinta. Devido à equação (3.36), tal facto implica que as diferenças entre as quantidades $\log p(E_{coex}, \sigma)$ não sejam constantes, requisito que foi imposto para o cálculo do termo $\ln(\Omega_{1-\sigma}^{tot}/\Omega_{\sigma}^{tot})$. Os gráficos da

Figura 3.2 exemplificam esse problema. Para dois sistemas de Lennard-Jones a densidades diferentes (Figura 3.3) a situação é semelhante. No entanto, como foi referido atrás, é possível estabelecer uma relação entre as funções de densidade de estados com sistemas simulados a diferentes volumes [15].

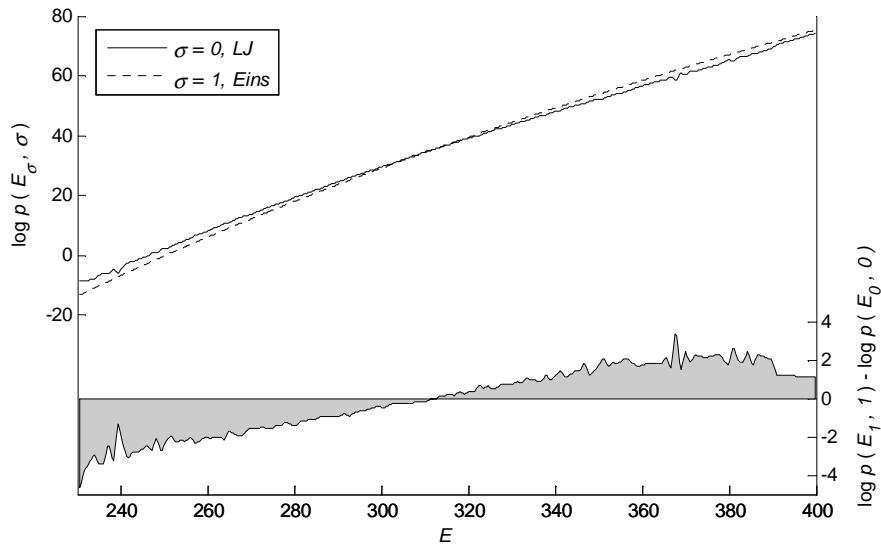


Figura 3.2 – Em cima: logaritmo das probabilidades estacionárias $p(E_{\sigma}, \sigma)$ na zona de sobreposição para um sólido de Einstein definido analiticamente e um sólido de Lennard-Jones simulado à temperatura $T = 2.0$. Em baixo: diferença entre os logaritmos das probabilidades dos dois sistemas. $c = 0$.

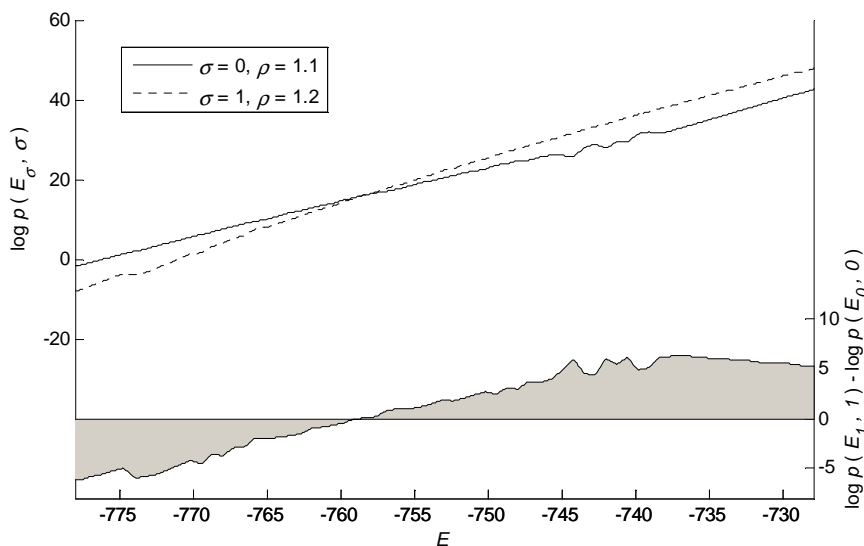


Figura 3.3 - Em cima: logaritmo das probabilidades estacionárias $p(E_{\sigma}, \sigma)$ na zona de sobreposição para dois sólidos de Lennard-Jones simulados a densidades diferentes, e à temperatura $T=1.0$. Em baixo: diferença entre os logaritmos das probabilidades dos dois sistemas. $c = 0$.

3.3 Resultados

Para avaliar a utilidade do método aqui proposto este foi aplicado a um conjunto de pares de sistemas progressivamente mais afastados no espaço de fases e a sua exactidão comparada com a do método dos histogramas. Foram realizadas várias simulações de um cristal de Einstein a diferentes temperaturas, sistema para o qual a energia livre é conhecida, equação (2.26). Para cada temperatura foram gerados 20 000 estados, a partir dos quais são construídos os histogramas de energias dos sistemas, como os exemplificados no gráfico da Figura 3.4 (à esquerda). Embora os histogramas se estendam entre limites de energias distintos, na zona de coexistência é conveniente definir as classes de energia com a mesma largura e centradas nos mesmos valores, para compensar erros associados à discretização de E_σ .

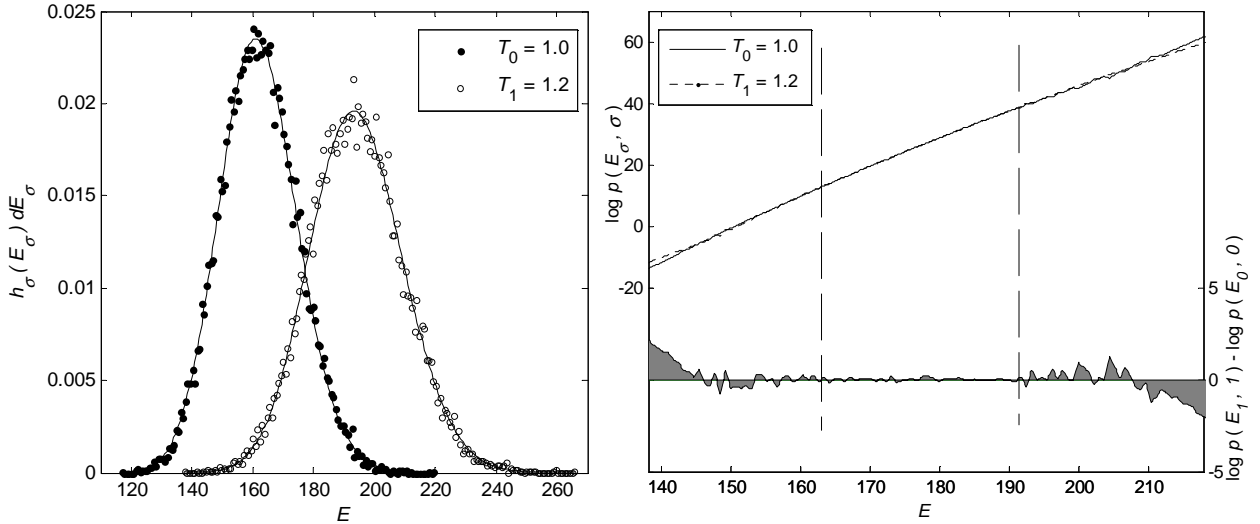


Figura 3.4 – À esquerda: histograma normalizado das energias de dois cristais de Einstein simulados por MC; as linhas representam as probabilidades exactas de encontrar uma determinada energia. À direita, os logaritmos das probabilidades estacionárias na zona de sobreposição e a diferença entre eles, quando $c = -29.540$. As linhas verticais representam os limites da gama de E_σ 's considerada para efeito do cálculo da média dessa quantidade. Para valores fora dessa gama, os erros estatísticos são consideráveis.

Mantendo a temperatura de um sistema fixo e variando a temperatura do outro, analisou-se como as diferenças de energia livre estimadas por estes métodos se comparam ao valor esperado. O gráfico da Figura 3.5 apresenta o erro de cada um dos métodos.

Para o método dos histogramas simples, $\beta_1 F_1$ é extrapolado a partir dos dados da simulação 0 e, como esperado, diverge rapidamente à medida que β_1 se afasta de β_0 . O método dos histogramas múltiplos utiliza a informação das duas simulações, aplicando a

equação (3.11). Há medida que os sistemas se afastam em temperatura os histogramas apenas se sobrepõem nas suas caudas, regiões onde a estatística é insuficiente e consequentemente a estimativa perde qualidade.

O método das transições de facto utilizado neste trabalho passa por resolver o sistema de equações (3.34) para estimar as probabilidades estacionárias $p(E_\sigma, \sigma)$. A seguir, $\beta_1 F_1 - \beta_0 F_0$ é determinado a partir de (3.37), achando a média das diferenças entre os logaritmos dessas probabilidades na zona de sobreposição, como discutido anteriormente. Na prática definiram-se limites onde $\ln p(E_{coex}, \sigma) - \ln p(E_{coex}, 1 - \sigma)$ tem um comportamento constante (ver Figura 3.4, à direita). A constante c , em cada passo, é ajustada até essa diferença convergir para zero. A imprecisão associada a esta estimativa pode ser avaliada pela dispersão das diferenças $\ln p(E_{coex}, \sigma) - \ln p(E_{coex}, 1 - \sigma)$ para cada classe de energia, em relação ao zero. Os resultados parecem sugerir que a exactidão do método dos histogramas e das transições é semelhante.

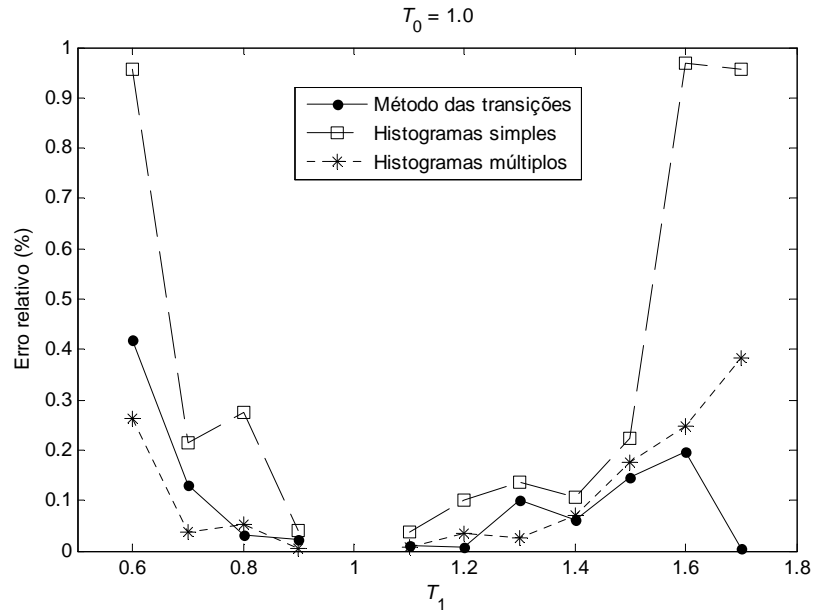


Figura 3.5 - Comparação das exactidões do método dos histogramas e do método das transições, para dois cristais de Einstein simulados a temperaturas $T_0 = 1.0$ fixo e T_2 variável.

4 Energias livres absolutas

O problema de calcular energias livres absolutas de sistemas com muitos graus de liberdade pode ser resolvido se forem conhecidas as diferenças de energia livre entre esses e outros sistemas de referência com solução de F analítica ou numérica. Na secção seguinte é descrita a metodologia a utilizar para realizar esse cálculo e como aplicar os métodos descritos no capítulo anterior. São, depois estudadas modificações ao sistema de referência para o aproximar, no espaço de fases, do sistema em estudo.

4.1 Metodologia

O método de Frenkel e Ladd [8,10] constrói um percurso reversível entre um sólido de Lennard-Jones (a que se atribui o índice I) e um cristal de Einstein com a mesma estrutura cristalina (II), e determina as diferenças de energia livre por integração termodinâmica ao longo desse percurso. A variável de integração é um parâmetro de acoplamento λ , que define os pesos relativos que cada uma das funções de energia potencial (de I e II) têm na energia final. Variando este parâmetro, o sistema em estudo é progressivamente, e reversivelmente, transformado no sistema de referência. Seja $E^I(\mathbf{r}^N)$ a energia potencial no sistema em estudo, o sólido de Lennard-Jones – equação (2.20), da configuração \mathbf{r}^N associada a um estado microscópico, e $E^{II}(\mathbf{r}^N)$ a energia do mesmo estado no sistema de referência, o cristal de Einstein – equação (2.24). A energia total do sistema conjunto, para um dado valor de λ , é:

$$E(\mathbf{r}^N, \lambda) = (1 - \lambda)E^I(\mathbf{r}^N) + \lambda E^{II}(\mathbf{r}^N) \quad (4.1)$$

A diferença de energia livre obtém-se por integração termodinâmica, simulando os dois sistemas para vários valores de λ :

$$F^I - F^{II} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \left\langle \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle E^{II} - E^I \rangle_{\lambda} d\lambda \quad (4.2)$$

O mesmo método pode ser aplicado a outros sistemas que não o sólido de LJ e o cristal de Einstein, desde que se possa construir um trajecto termodinâmico reversível entre eles.

Os métodos discutidos no capítulo 3 podem também ser utilizados para determinar essa diferença de energia livre. No entanto a sua aplicação não é directa, como se discutiu atrás. Não é suficiente obter os histogramas das energias E^I observados no sistema I e o histograma das energias E^{II} observadas em II, independentemente, e utilizar essa informação para aplicar o método dos histogramas ou construir a matriz de transições entre as duas cadeias. Isto porque, uma vez que os sistemas são essencialmente diferentes, as suas funções de densidade de estados são também distintas, $\Omega^I(E) \neq \Omega^{II}(E)$.

É por isso necessário definir uma densidade de estados conjunta: $\Omega(E^I, E^{II})$. Esta quantidade representa o número de microestados \mathbf{r}^N com energia E^I no sistema I, e energia E^{II} em II. A simulação é realizada com o potencial definido na equação (4.1), para um dado valor de λ . Quando $\lambda=0$, o sistema efectivamente simulado é o sólido de LJ e quando $\lambda=1$, exactamente o cristal de Einstein. Uma vez que $\Omega(E^I, E^{II})$ é independente de λ^2 , podem-se encontrar as diferenças de energia livre $F^I - F^{II}$, aplicando os métodos desenvolvidos no capítulo 3, entre as simulações $\lambda=0$ e $\lambda=1$ (e se necessário, valores intermédios).

Na prática, para uma simulação j , com $\lambda = \lambda_j$, são gerados estados \mathbf{r}^N com uma distribuição estacionária $p(\mathbf{r}^N) = \exp[\beta_j E(\mathbf{r}^N, \lambda_j)] / Z_j(\beta_j)$, onde $Z_j(\beta_j)$ é função de partição para esse valor de λ . As quantidades $E^I(\mathbf{r}^N)$ e $E^{II}(\mathbf{r}^N)$ de cada um desses estados são utilizadas para construir o histograma bidimensional $h_j(E^I, E^{II})$. Um exemplo de dois histogramas duplos ($\lambda=0$ e $\lambda=1$) construídos para estes sistemas está representado na Figura 4.1.

A densidade de estados conjunta pode ser estimada da simulação j a partir de:

$$\Omega(E^I, E^{II}) \approx Z_j(\beta_j) \frac{h_j(E^I, E^{II})}{M_j} e^{\beta_j E(\lambda_j, E^I, E^{II})} \quad (4.3)$$

Para aplicar os métodos anteriormente descritos ao cálculo das energias relativas dos dois sistemas é importante observar a sobreposição dos seus histogramas $h_j(E^I, E^{II})$. Idealmente, seriam realizadas apenas duas simulações, com $\lambda=0$ e $\lambda=1$. No entanto, verifica-se

² $\Omega(E^I, E^{II})$ representa o número total de estados com essas energias em I e II e depende somente das características desses sistemas. O parâmetro λ afecta apenas a probabilidade de observar esses estados numa simulação.

(Figura 4.1) que para um sólido de Lennard-Jones e um cristal de Einstein os espaços das variáveis (E^I , E^{II}) visitados pelos dois sistemas são diferentes. Isto implica que serão necessárias várias simulações para valores intermédios de λ que se sobreponham progressivamente (Figura 4.2). Na referência [16] foram utilizados 20 valores entre $\lambda=0$ e $\lambda=1$ sendo que aumentando esse número o resultado final não é influenciado. O objectivo deste capítulo é o de encontrar uma forma para a energia potencial que descreve o sistema de referência que garanta a sobreposição imediata dos histogramas dos dois sistemas com apenas duas simulações, ou pelo menos que permita aproximá-los no espaço de variáveis (E^I , E^{II}), diminuindo o número de λ intermédios. Em simultâneo, é essencial garantir que esse potencial seja suficientemente simples para que a determinação da energia livre absoluta do sistema de referência se possa realizar, analítica ou numericamente.

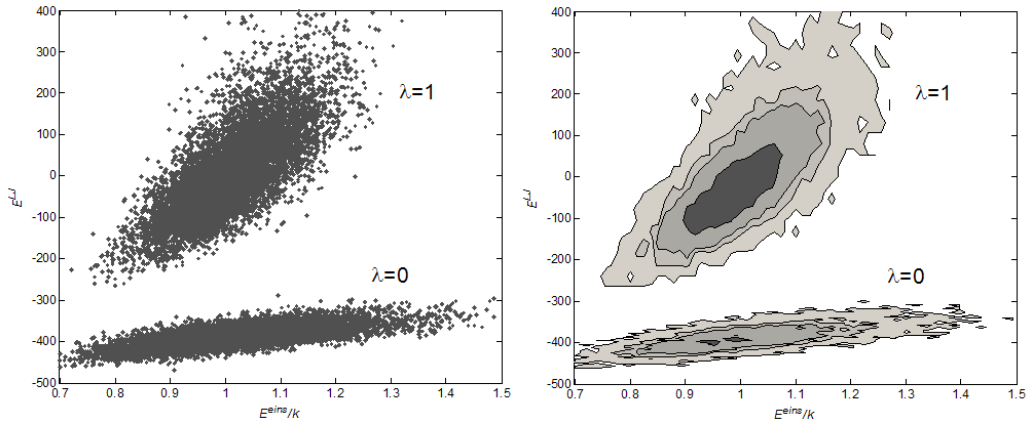


Figura 4.1 – À esquerda: localização no espaço das energias E^I e E^{II} de cada estado observado. À direita: mapa de contornos do histograma dessas energias. No eixo horizontal está representada a quantidade $\sum_i^N \Delta \mathbf{r}_i^2$ como definida na secção 2.7.1. Para $N=108$, $T=2.0$, $\rho=1.28$.

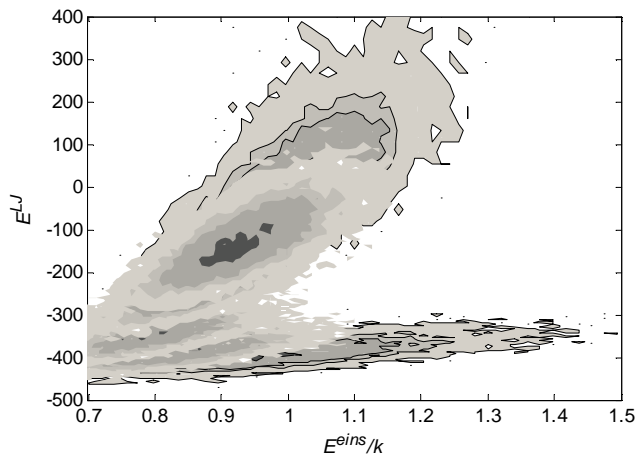


Figura 4.2 - Histogramas duplos do mesmo sistema para 4 valores intermédios de λ .

Os resultados apresentados ao longo deste capítulo são referentes a um sistema de Lennard-Jones, para temperaturas $T < 3.0$, densidade $\rho = 1.28$ e número de partículas $N = 108$. Nestas condições o sistema está na fase sólida [14,16] e pode ser aproximadamente descrito por um sistema de partículas (ou aglomerados de poucas partículas) independentes ligadas a um ponto da rede cristalina, que se considerou do tipo *fcc*. Há medida que a temperatura diminuiu essa aproximação é mais realista e os histogramas $\lambda=0$ e $\lambda=1$ estão mais próximos, mas nunca o suficiente para se sobreporem.

4.2 Variação da temperatura do cristal de Einstein

A expressão do potencial quadrático das partículas no cristal de Einstein (equação (2.24)) inclui uma dependência com uma constante de “mola” k . Esta é normalmente escolhida para que o desvio quadrado médio das partículas em relação à sua posição de equilíbrio na rede seja igual nos dois sistemas [10]. Na Figura 4.1, observa-se que essa escolha de k ($=318.93$) gera um conjunto de energias E^{II} idênticas nos dois sistemas, daí os histogramas estarem alinhados verticalmente.

Esta escolha não tem de ser, necessariamente, a que garante uma maior sobreposição. Na Figura 4.3 está exemplificada a influência da variação da constante harmônica k na posição relativa dos histogramas, para o sistema considerado anteriormente. Uma vez que a quantidade representada no eixo horizontal é $E^{\text{II}} = E^{\text{eins}}/k$, o parâmetro k pode ser visto como uma medida da temperatura do sistema II relativamente à temperatura de I, que é fixa.

Como é possível verificar, à medida que k aumenta o histograma $\lambda = 1$ movimenta-se, simultaneamente, para menores valores de E^{I} e E^{II} , ao mesmo tempo que a amplitude do espaço que visita diminui, o que está de acordo com o esperado, uma vez que uma constante k maior (menor temperatura II) restringe o movimento das partículas ao seu ponto de equilíbrio, resultando em menores desvios médios. Deste comportamento concluiu-se que a variação de k não é, só por si, suficiente para garantir a sobreposição dos histogramas. Embora se possa argumentar que se observa uma maior aproximação para k 's que não os escolhidos pela condição habitual de igualdade dos desvios médios quadráticos das distâncias das partículas à sua posição de equilíbrio na rede, apenas um estudo aprofundado da aplicação dos métodos anteriores nestas condições, permitiria concluir se isso resultaria numa melhoria das suas eficiências.

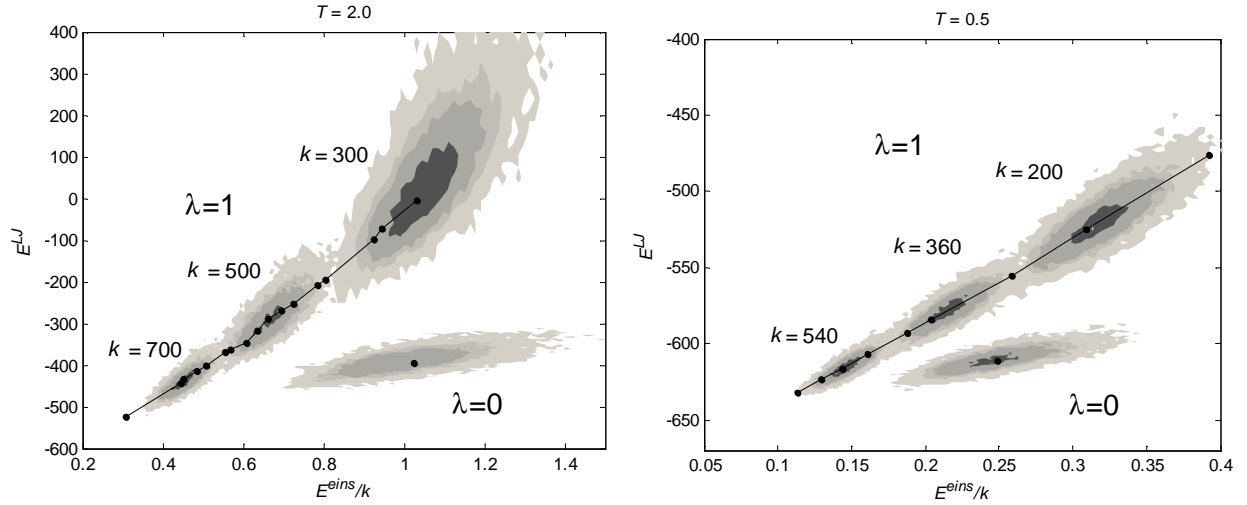


Figura 4.3 – Variação do histograma do sistema $\lambda = 1$ com o parâmetro k . Quando $\lambda=0$, k não afecta os estados gerados. Representados 3 histogramas para vários k para duas temperaturas. Os pontos a negro marcam a posição do valor máximo (aproximadamente o seu centro) destes histogramas e outros não representados com valores de k intermédios.

4.3 Potencial generalizado

O potencial harmónico de um cristal de Einstein descreve em boa aproximação o comportamento das partículas num sólido real. No entanto, poderá ser vantajoso definir um potencial genérico $E^{gen}(\mathbf{r}^N) = k \sum_i^N E_i^{gen}(\Delta \mathbf{r}_i)$ que é uma função diferente dos desvios $\Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i}$ ao ponto da rede. Esta abordagem poderá ser útil para modelar contribuições anarmónicas no potencial. No gráfico da Figura 4.4 estão representados dois exemplos de potenciais em que a energia em função da distância à posição de equilíbrio de uma partícula cresce com uma potência superior a 2 para as mesmas condições consideradas anteriormente. Embora os centros dos histogramas se aproximem para determinados valores k , este efeito é acompanhado de uma diminuição da sua largura, resultado de uma dependência mais forte com $\Delta \mathbf{r}_i$, e em termos globais estes exemplos não demonstram melhoria em relação a um potencial harmónico simples. O mesmo se verifica para as outras temperaturas testadas.

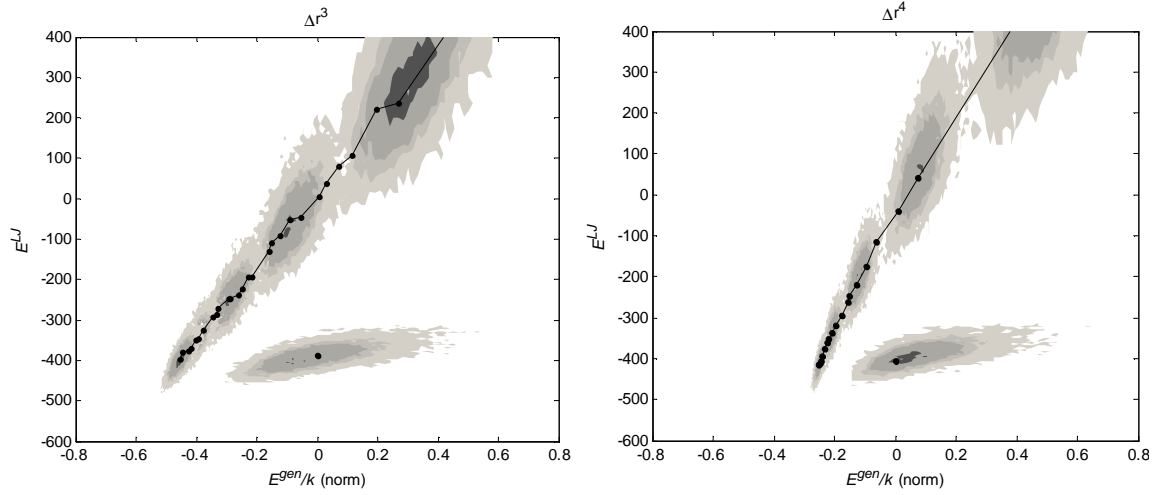


Figura 4.4 – Histogramas dos sistemas simulados com potencial não harmónico, para vários valores de k . A energia potencial do sistema de referência é, na figura da esquerda, $k \sum \Delta r_i^3$ e à direita, $k \sum \Delta r_i^4$. Para poder comparar os potenciais, os eixos horizontais estão normalizados pela largura do intervalo de energias E^{gen} visitadas pelo sistema $\lambda=0$.

Idealmente, para ter sobreposição, a energia $E_i^{gen}(\Delta \mathbf{r}_i)$ de uma partícula, seria escolhida tal que $E^{gen}(\mathbf{r}^N)$ igualasse o potencial em estudo, neste caso, o de Lennard-Jones, $E^{LJ}(\mathbf{r}^N)$. No entanto, como é sempre necessário verificar a condição de que as partículas sejam independentes entre si, $E^{LJ}(\mathbf{r}^N)$, que é função da interacção entre partículas, pode apenas ser aproximado. Sabendo que na fase sólida as partículas estão a maior parte do tempo concentradas em torno do seu ponto da rede cristalina, o método utilizado para construir $E_i^{gen}(\Delta \mathbf{r}_i)$ passa por observar como varia o potencial E_i^{LJ} da partícula i fazendo-a deslocar segundo o vector $\Delta \mathbf{r}_i$, estando as restantes $N-1$ partículas fixas no seu ponto de equilíbrio na rede. Ou seja, $E_i^{gen}(\Delta \mathbf{r}_i) = E_i^{LJ}(\Delta \mathbf{r}_i)|_{T=0}$.

A dependência de E_i^{gen} com $\Delta \mathbf{r}_i$ também deverá ter em conta a direcção do espaço desse deslocamento, já que uma partícula no sólido real estará necessariamente sujeita a um potencial diferente conforme se aproxima de zonas do espaço ocupadas ou não pelas partículas suas vizinhas. Assim, é construído um potencial para cada deslocamento, em coordenadas esféricas:

$$E_i^{gen}(\Delta \mathbf{r}_i) \equiv E_i^{gen}(\Delta r, \theta, \varphi) = p_0(\theta, \varphi) + p_1(\theta, \varphi)\Delta r^1 + \dots + p_n(\theta, \varphi)\Delta r^n \quad (4.4)$$

onde n é o grau do polinómio. Outras funções são possíveis, desde que permitam a resolução do integral Z .

Neste trabalho, este método foi utilizado para determinar um conjunto de funções polinomiais (4.4) de grau 5, para 30 valores de θ entre 0 e π , e 60 valores de φ entre 0 e 2π . Na Figura 4.5 está representada a forma desse potencial à medida que a partícula central se movimenta nos diferentes planos do cristal. Nas zonas ocupadas pelas partículas vizinhas o potencial é mais intenso. O potencial harmónico simples do cristal de Einstein não tem em conta esta assimetria.

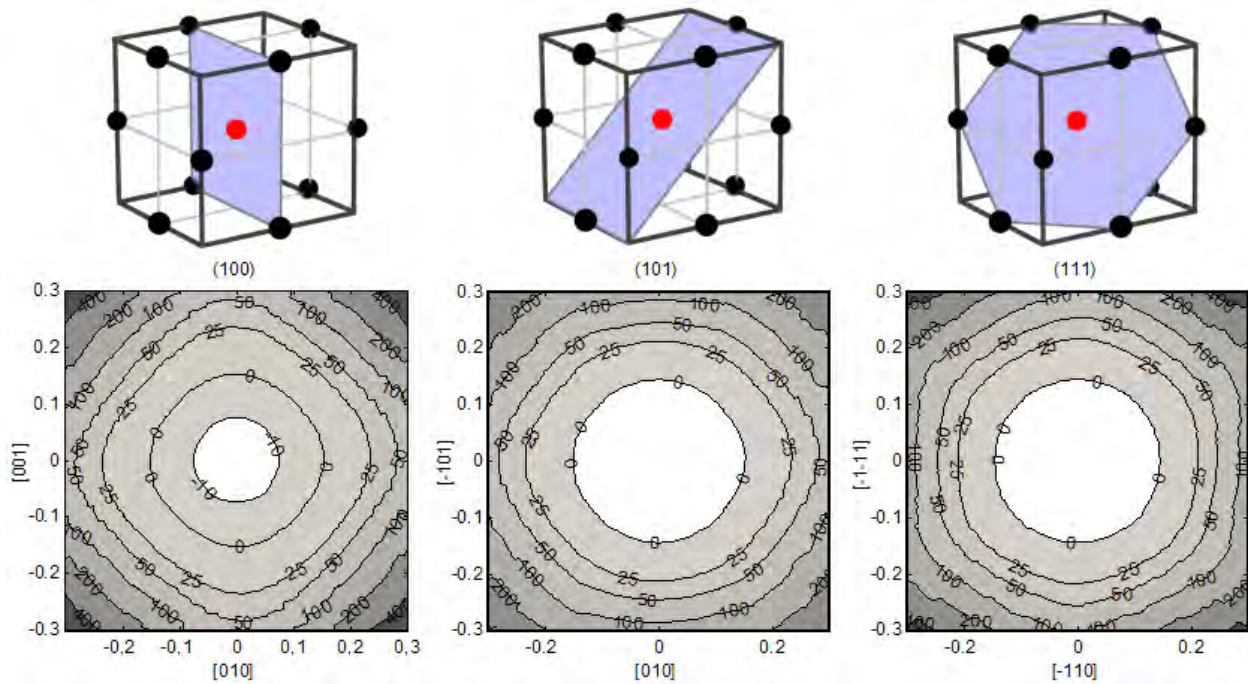


Figura 4.5 –Forma do potencial construído da partícula central, nos vários planos, por interação com a rede cristalina. A forma irregular das curvas isoenergéticas é resultado da discretização dos ângulos θ e φ . Para uma rede com $N=108$ e $\rho = 1.28$ tal que o lado da célula primitiva representada em cima é igual a 1.462, em unidades reduzidas de distância.

Os resultados obtidos com este potencial estão sumarizados no gráfico da Figura 4.6. Não parece haver, por comparação com os resultados obtidos anteriormente para um potencial harmónico simples (Figura 4.3), vantagem na utilização de uma função tão detalhada. Outras temperaturas foram testadas com o mesmo resultado.

O que se verifica é que, na prática, as distâncias Δr médias observadas são na ordem dos 0.1 para $T = 2.0$, e 0.05 para $T=0.5$. Para densidades maiores, esses valores são ainda menores. Como se pode ver do gráfico da Figura 4.5, para $\Delta r < 0.15$, o potencial E^{gen} é essencialmente simétrico e nestas condições um potencial harmónico simples é suficiente para descrever o potencial de uma partícula independente. Mesmo considerando, para temperaturas baixas, que as partículas no sólido de Lennard-Jones se posicionam naturalmente sobre os seus pontos de rede, e E_i^{gen} aproxima a energia de uma partícula no sólido

real, não parece ser possível descrever o comportamento real do sistema no limite de partículas independentes.

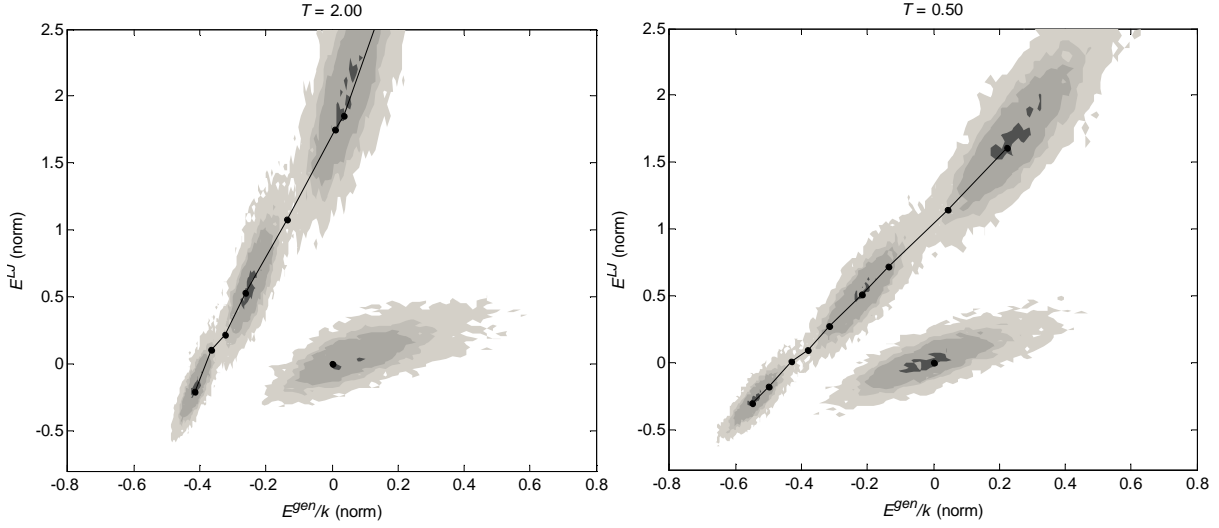


Figura 4.6 – Histogramas dos sistemas simulados com potencial de referência E^{gen} , para vários valores de k . Para permitir comparar duas temperaturas diferentes, as energias no eixo vertical foram normalizadas pela largura do intervalo de energias E^{LJ} visitadas pelo sistema $\lambda=0$.

4.4 Potencial efectivo

Uma outra forma de aproximar o potencial de referência ao potencial em estudo, mantendo a condição de independência entre partículas, passa por obrigar a que a distribuição das partículas independentes em torno do seu ponto de equilíbrio seja igual em ambos os sistemas, $\lambda=0$ e $\lambda=1$. Conhecendo, para uma simulação com o potencial em estudo E^I ($\lambda=0$), a probabilidade média $p(\Delta\mathbf{r}_i)$ de uma partícula ocupar uma posição $\Delta\mathbf{r}_i = \{\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i\}$ relativamente ao seu ponto de equilíbrio na rede, devidamente compensada pelo centro de massa fixo, é possível criar um potencial no sistema $\lambda=1$ que distribua as partículas exactamente de acordo com a mesma probabilidade. Sabendo que essa probabilidade está relacionada com o termo de Boltzmann associado ao estado $\Delta\mathbf{r}_i$ no sistema I, isto é, $p(\Delta\mathbf{r}_i) \propto \exp[-\beta E_i^I(\Delta\mathbf{r}_i)]$, então pode-se definir o potencial efectivo de uma partícula no sistema II como:

$$E_i^{eff}(\Delta x, \Delta y, \Delta z) = -\frac{k}{\beta} \log[p(\Delta x, \Delta y, \Delta z)] \quad (4.5)$$

Esta função é igual para todas as partículas uma vez que são consideradas independentes, $E^{eff}(\mathbf{r}^N) = k \sum_i^N E_i^{eff}(\Delta \mathbf{r}_i)$. Na prática, $p(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ é obtido do histograma das observações $\Delta \mathbf{r} = \{\Delta x, \Delta y, \Delta z\}$, para todas as N partículas, numa simulação com $\lambda=0$, suficientemente longa para garantir uma boa estatística. A energia livre do sistema $\lambda=1$ é facilmente obtida integrando numericamente o termo $\exp[-\beta E_i^{eff}(\Delta x, \Delta y, \Delta z)]$ sobre todos os valores considerados na construção do histograma.

Na Figura 4.7 está representado o potencial construído desta forma, a partir de uma simulação com $T = 2.0$. E_i^{eff} é finito apenas para as zonas do espaço de $\Delta \mathbf{r}$ visitadas pelas partículas na simulação $\lambda=0$. As restantes, quando $p(\Delta x, \Delta y, \Delta z) = 0$, são zonas cuja ocupação é proibida. Seria de esperar que a probabilidade de encontrar uma partícula em torno do seu ponto de equilíbrio fosse influenciada pelas suas vizinhas, desfavorecendo zonas que a aproximassem das outras partículas, alterando assim a forma do potencial. No entanto, à semelhança do que se observou na secção anterior, para a gama de $\Delta \mathbf{r}$ acessível ao sistema, o potencial apresenta simetria esférica. Adicionalmente, a Figura 4.8 mostra que a sua forma é aproximadamente parabólica (representado o plano (100) do cristal, mas verifica-se que o resultado é semelhante para os restantes planos).

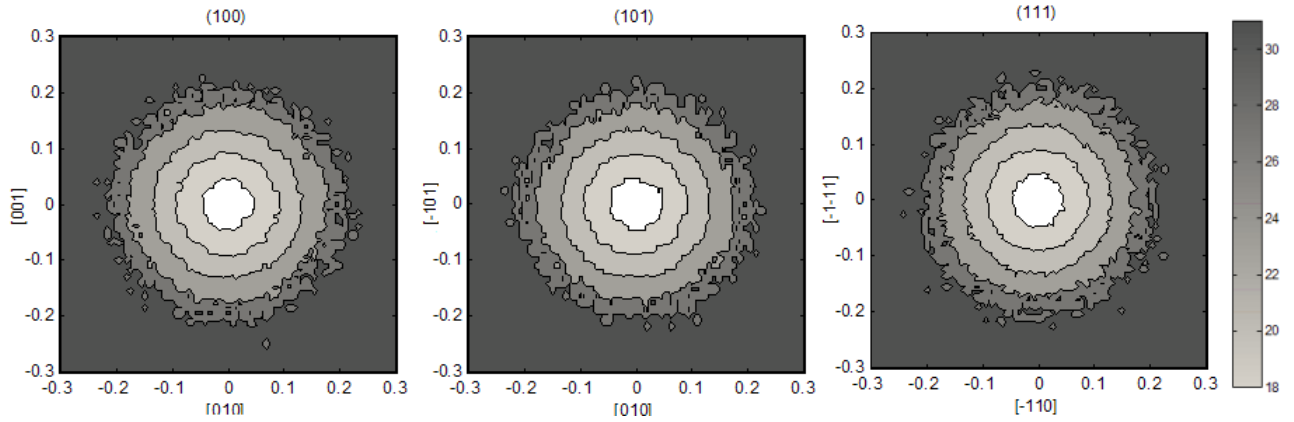


Figura 4.7 – Forma do potencial construído a partir da probabilidade de encontrar a partícula na posição $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ no sistema $\lambda=0$. À esquerda o mapa de contornos da intensidade do potencial para os mesmos planos representados na Figura 4.5. A área exterior aos círculos representa zonas onde não foram observados qualquer partícula, ie, $p(\Delta x, \Delta y, \Delta z) = 0$, logo, têm potencial infinito. À direita, representação 3d do potencial no plano (100).

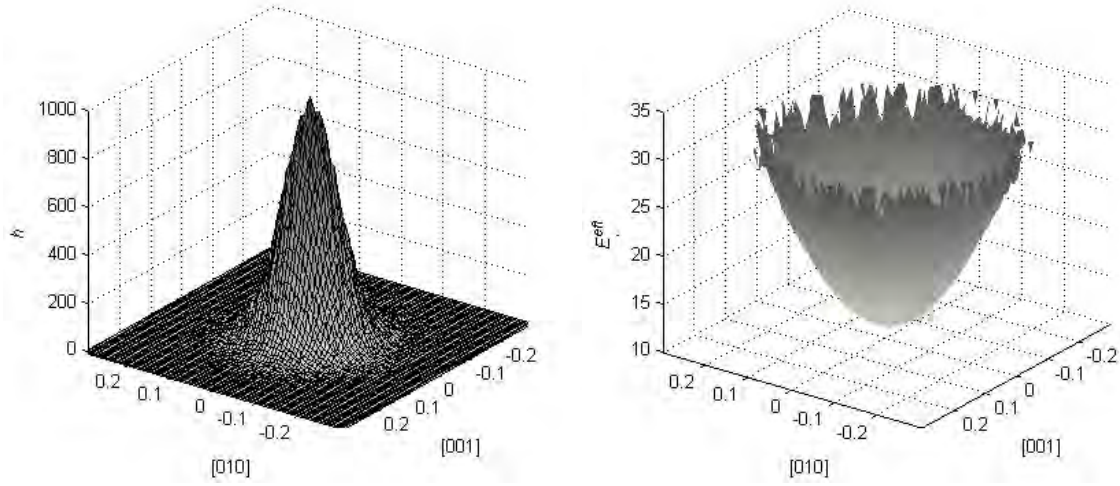


Figura 4.8 – Resultados da simulação $\lambda=0$ no plano (100) do cristal. À esquerda: histograma das observações $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ dos desvios das partículas aos pontos de equilíbrio. À direita, E_i^{eff} correspondente.

Segue desta discussão a confirmação da conclusão anterior de que o modelo de Einstein simples continua a ser uma aproximação adequada da energia de uma partícula independente. Resultado que é comprovado pela posição relativa dos histogramas dos dois sistemas nos gráficos da Figura 4.9, que não difere significativamente do que foi obtido anteriormente para o modelo de Einstein.

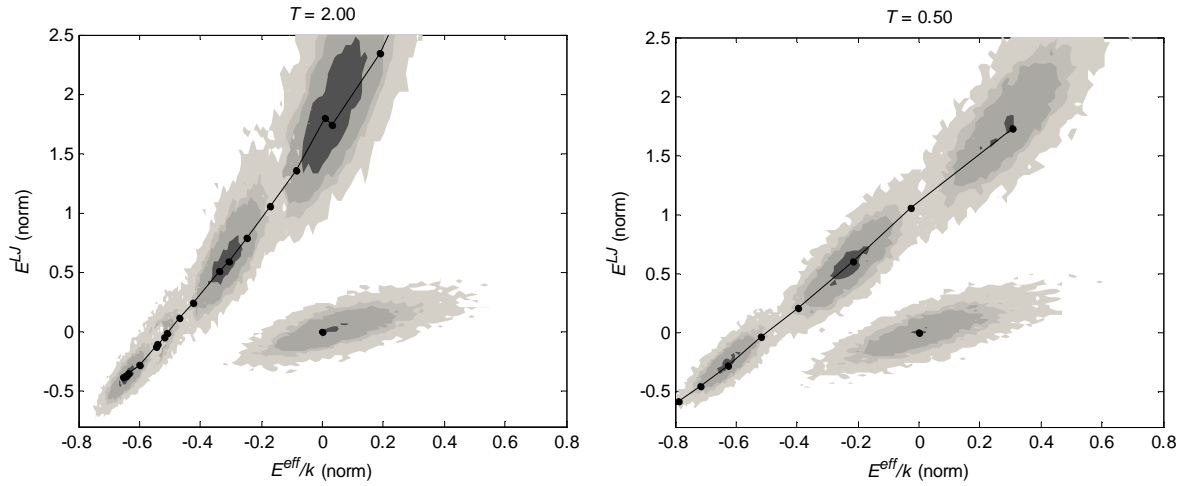


Figura 4.9 – Histogramas dos sistemas simulados com potencial de referência E_i^{eff} , para vários valores de k .

Uma vez que o potencial efectivo E_i^{eff} se demonstrou ser igual em todas as direcções será possível reduzir as 3 variáveis $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ a uma única, o módulo Δr do desvio, simplificando o problema de registar um histograma de 3 dimensões. Assim, a probabilidade

de uma partícula ocupar uma posição a uma distância Δr do seu ponto de rede é encontrada integrando $p(\Delta r, \theta, \varphi)$ sobre todas as direcções θ e φ :

$$p(\Delta r) = \int d\varphi \int d\theta p(\Delta r, \theta, \varphi) \Delta r^2 \sin \theta = \int d\varphi \int d\theta \frac{\exp[-\beta E_i^I(\Delta r, \theta, \varphi)]}{Z} \Delta r^2 \sin \theta \quad (4.6)$$

Define-se, então, o potencial $E_i^{eff}(\Delta r)$ a partir do histograma $h(\Delta r)$ das distâncias Δr à posição de equilíbrio de cada partícula observadas na simulação $\lambda=0$, recorrendo à aproximação de que é independente de θ e φ . Substituindo E_i^I por E_i^{eff} em (4.6) obtém-se:

$$E_i^{eff}(\Delta r) = -\frac{k}{\beta} \log \left[\frac{h(\Delta r)}{\Delta r^2} \right] \quad (4.7)$$

Experimentalmente, confirma-se que o potencial definido nesta equação gera um conjunto de estados (E^I , E^{II}) equivalente ao obtido pela expressão (4.5), pelo que se demonstra que, nestas condições, o potencial é independente da direcção de $\Delta \mathbf{r}_i$ no espaço, e esta formulação é suficiente.

4.5 Trabalho futuro

Os resultados obtidos nas secções anteriores parecem sugerir que não é possível descrever o comportamento de um sólido de Lennard-Jones, recorrendo a um sistema de partículas independentes de uma forma que garanta a sobreposição dos estados de energia (E^I , E^{II}) visitados quando $\lambda=0$ e $\lambda=1$. Isto deve-se ao facto de os sistemas considerados nas secções anteriores desprezarem a correlação entre as posições das partículas que se verifica num sistema sujeito a um potencial de pares como é o de Lennard-Jones. A energia a que uma partícula estará sujeita no sólido de LJ é função da posição que as restantes partículas (principalmente as suas vizinhas próximas) ocupam num determinado momento. É necessário, por isso, ter em conta este efeito (de uma forma aproximada) na construção do potencial de referência E^{II} , mantendo simultaneamente uma simplicidade necessária ao cálculo da energia livre absoluta do sistema II de referência.

Uma forma de o fazer seria considerar o sistema formado, não por partículas independentes como anteriormente, mas por aglomerados de poucas partículas que estão correlacionadas entre si. Estes aglomerados têm de ser independentes uns dos outros, isto é, cada partícula pode pertencer apenas a um aglomerado. Têm também de ser constituídos por poucas partículas tal que a sua energia livre absoluta possa ser calculada. Para impedir que

os aglomerados se movimentem, como um todo, arbitrariamente pelo sólido e se desloquem para zonas ocupadas por outros conjuntos, é importante incluir um termo na energia que posicione as partículas em redor do seu ponto de rede cristalina, como por exemplo o potencial harmónico do cristal de Einstein.

Um possível modelo para um aglomerado deste tipo seria formado por uma partícula central rodeada pelas suas 12 vizinhas (para a rede *fcc*), interagindo todas entre si segundo um potencial de Lennard-Jones. Seria também necessário incluir termos de energia que forçassem as partículas a mover-se em torno dos pontos de equilíbrio da rede cristalina do sólido em estudo.. Uma vez que o potencial de LJ é de curto alcance, é apropriado dizer que pelo menos a partícula central estaria devidamente correlacionada com as suas vizinhas, mas os efeitos associados à interações nas fronteiras dos aglomerados podem ser significativos. Outro possível aglomerado seria formado por 8 partículas nos vértices da célula elementar de uma rede *fcc*. Outros conjuntos são possíveis, não tendo necessariamente de serem sempre iguais ao longo da rede. Deve-se, no entanto, ter em conta que a dificuldade do cálculo da energia livre de referência aumenta com o tamanho da unidade independente. Este cálculo, para um número não muito elevado de partículas no aglomerado pode ser feito recorrendo a técnicas de integração numérica, incluindo métodos de Monte-Carlo que geram a posição das partículas com uma distribuição de probabilidades cuja constante de normalização é conhecida.

5 Conclusões

Neste trabalho estudou-se o problema de calcular a energia livre absoluta de um sistema de muitas partículas correlacionadas entre si. Uma vez que a resolução numérica ou analítica do integral da função de partição sobre todo o espaço de fases não é possível para a maioria dos casos, a método mais comum passa por determinar essa quantidade a partir das diferenças de energia livre relativas a um sistema simples de referência, para o qual a energia livre absoluta é calculável, de forma analítica ou numérica.

Na primeira parte desta tese, estudou-se um novo método de cálculo de diferenças de energia livre entre dois sistemas. Este método define uma terceira cadeia de Markov a partir dos estados das duas cadeias geradas previamente, $\sigma = 0, 1$, e de forma independente, na simulação dos dois sistemas. Definiu-se uma probabilidade de um estado do sistema σ transitar para outro estado do sistema $1-\sigma$ que é proporcional ao exponencial da diferença das energias. Da razão entre as probabilidades de encontrar estados de σ e $1-\sigma$ na terceira cadeia retira-se a diferença das energias livres.

Mostrou-se que, para conhecer as probabilidades $p(\sigma)$ e $p(1-\sigma)$ é conveniente construir uma matriz de todas as transições possíveis entre os macroestados de energia. Para isso é necessário, como no método dos histogramas, estimar a probabilidade estacionária $p_\sigma(E_\sigma)$ de encontrar a energia E_σ no sistema σ a partir do histograma $h_\sigma(E_\sigma)$ das energias observadas na simulação da cadeia σ .

A formulação deste método mostra, claramente, que conhecer as diferenças de energias livres entre os dois sistemas é equivalente a saber a razão entre o número total de estados que lhes são acessíveis nos intervalos de energia considerados. Se os sistemas são equivalentes, tal que se possa afirmar que $\Omega_\sigma(E) = \Omega_{1-\sigma}(E)$ então, para determinar essa razão é apenas necessário encontrar uma zona comum no espaço de energias onde ambos os sistemas se observem com boa estatística, ou seja, é importante garantir que os histogramas se sobreponham significativamente. Se os histogramas não se sobrepõem, ou sobrepõem-se apenas nas suas caudas, não se pode estimar com precisão a diferença de energias livres uma vez que o termo $\Omega_{1-\sigma}^{tot}/\Omega_\sigma^{tot}$ é desconhecido.

Este método serve, por isso, também para clarificar um pouco o que acontece no método dos histogramas à medida que os sistemas se afastam no espaço de fases. Quando isto acontece, as probabilidades das transições entre as cadeias na matriz diminuem e a estimativa da distribuição estacionária na terceira cadeia perde precisão, afectando o cálculo das diferenças de energias livres.

Na segunda parte desta tese, explicou-se como utilizar a formulação de Frenkel e Ladd para aplicar os métodos desenvolvidos anteriormente no cálculo das diferenças de energia livre entre um sólido de Lennard-Jones e um cristal de Einstein, que funciona como sistema de referência com energia livre conhecida. Mostrou-se que, à medida que se vai ligando o potencial harmónico de acoplamento das partículas ao seu ponto de rede, aumentando λ , os sistema vai-se afastando, no espaço das energias, do sistema em estudo ($\lambda=0$), até que, quando $\lambda=1$, os histogramas encontram-se totalmente separados.

Neste sentido, procurou-se modificar o potencial que liga as partículas ao seu ponto de rede para garantir essa sobreposição com apenas duas simulações. Conclui-se, dos resultados, que não é possível atingir a sobreposição dos histogramas de $\lambda=0$ e $\lambda=1$ na aproximação das partículas independentes.

Propõe-se, por isso, uma abordagem que considere unidades independentes formadas agora por várias partículas que interagem entre si. Desta forma, poderá ter-se em conta, de forma aproximada, o efeito de correlação entre partículas que existe no sólido de Lennard-Jones. E esse efeito será tanto maior quanto mais partículas fizerem parte dessas unidades. Se esse número não for muito elevado existem métodos que permitem o cálculo da energia livre de um sistema constituído por estas unidades.

A obtenção de um modelo genérico para o sistema de referência que permita obter sobreposição no espaço das energias com um sistema complexo teria bastantes aplicações uma vez que, recorrendo ao método da matriz de transições desenvolvido neste trabalho, poder-se-ia encontrar a sua energia livre absoluta com um número mínimo de simulações.

Referências

- [1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, Jun. 1953, pp. 1087-1092.
- [2] W.W. Wood and F.R. Parker, "Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard-Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about Twice the Critical Temperature," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, 1957, pp. 720-733.
- [3] B. Widom, "Some Topics in the Theory of Fluids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 39, Dec. 1963, pp. 2808-2812.
- [4] A.M. Ferrenberg and R.H. Swendsen, "New Monte Carlo technique for studying phase transitions," *Physical Review Letters*, vol. 61, Dec. 1988, p. 2635.
- [5] A.M. Ferrenberg and R.H. Swendsen, "Optimized Monte Carlo data analysis," *Physical Review Letters*, vol. 63, 1989, p. 1195.
- [6] J. Wang, "Transition matrix Monte Carlo method," *Computer Physics Communications*, vol. 121-122, 1999, pp. 22-25.
- [7] G.M. Torrie and J.P. Valleau, "Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling," *Journal of Computational Physics*, vol. 23, Feb. 1977, pp. 187-199.
- [8] D. Frenkel and A.J.C. Ladd, "New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, Oct. 1984, pp. 3188-3193.
- [9] E. Lage, *Física Estatística*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1995.
- [10] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, San Diego: Academic Press, 1996.
- [11] M.E.J. Newman and G.T. Barkema, *Monte Carlo methods in statistical physics*, Oxford; New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1999.
- [12] V.I. Manousiouthakis and M.W. Deem, "Strict detailed balance is unnecessary in Monte Carlo simulation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, Feb. 1999, pp. 2753-2756.
- [13] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford [England]; New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1989.

- [14] M. Barroso, “Estudos de Monte Carlo de diagramas de fase : aplicação ao C60 e ao modelo de Lennard-Jones”,
Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2007.
- [15] A.L. Ferreira and M.A. Barroso, “Temperature and density extrapolations in canonical ensemble Monte Carlo simulations,” *Physical Review E*, vol. 61, Feb. 2000, p. 1195.
- [16] M.A. Barroso and A.L. Ferreira, “Solid--fluid coexistence of the Lennard-Jones system from absolute free energy calculations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, Apr. 2002, pp. 7145-7150.

Métodos de Monte Carlo para o cálculo de energias livres absolutas

João Miguel Gomes de Sousa

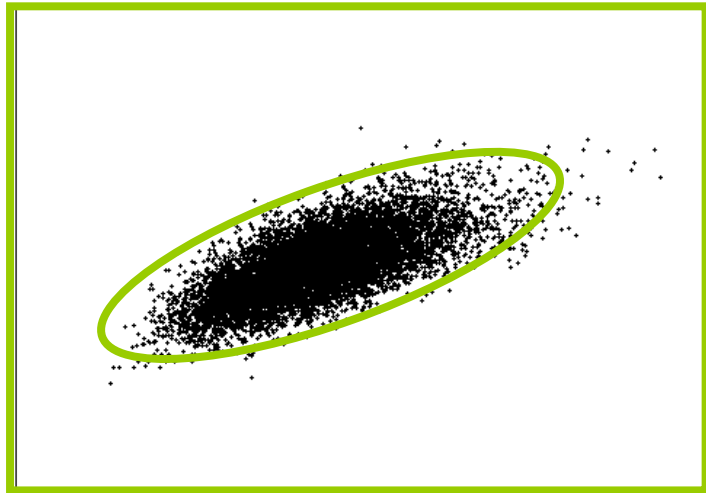


Universidade de Aveiro
Julho 2009

Índice

- Objectivos
- Introdução
- Cálculo de energias livres
- Energias livres relativas
 - Método das transições
 - Diferenças de energia livre entre sistemas diferentes
- Sistemas de referência
 - Cristal de Einstein
 - Potencial generalizado
 - Potencial efectivo
 - Outros
- Conclusões

Introdução



Probabilidade de observar um estado:

$$\rho_{NVT}(P) d\mu = \frac{\exp[-\beta E(P)] d\mu}{\int_{EF} \exp[-\beta E(P)] d\mu} Z(\beta)$$

Média estatística da observável A:

$$\langle A \rangle = \int_{EF} A(P) \rho(P) d\mu \approx \frac{1}{M} \sum_{t=1}^M A(t)$$

Energia livre:

$$\beta F = -\ln Z$$

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right]$$

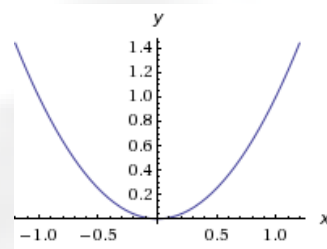
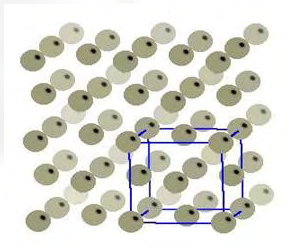
Termo potencial

Termo cinético
(solução analítica)

Cálculo de Energías libres

Cristal de Einstein (partículas independientes)

$$E_i^{eins}(\mathbf{r}_i) = k(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i})^2 = k\Delta\mathbf{r}_i^2$$

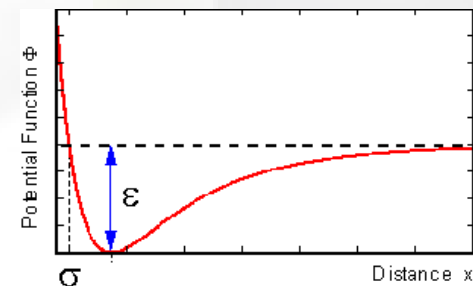


$$Z^{eins} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta k x^2} dx \right)^{3N}$$

$$\beta F^{eins} = \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{\pi}{\beta k} \right)$$

Potencial de Lennard-Jones (entre átomos)

$$E_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$



$$F^{LJ} = ?$$

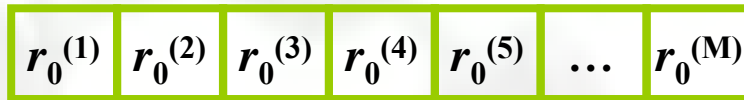
ΔF

Energias livres relativas

- Integração termodinâmica
- Método de Bennet
- Método dos histogramas
- Método das transições

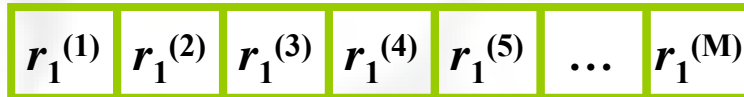
Método das transições

Sim 0:



$$p(r_0) = \frac{\exp[-\beta_0 E_0(r_0)]}{Z_0}$$

Sim 1:

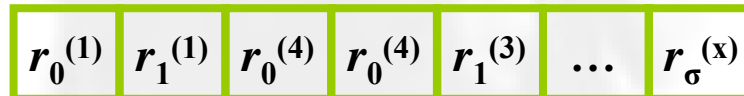


$$p(r_1) = \frac{\exp[-\beta_1 E_1(r_1)]}{Z_1}$$

$$\text{acc}(r_0, 0 \rightarrow r_1, 1) = \min\left(1, e^{\beta_1 E_1(r_1) - \beta_0 E_0(r_0) - c}\right)$$

$$\text{acc}(r_1, 1 \rightarrow r_0, 0) = \min\left(1, e^{\beta_0 E_0(r_0) - \beta_1 E_1(r_1) + c}\right)$$

3ª cadeia:

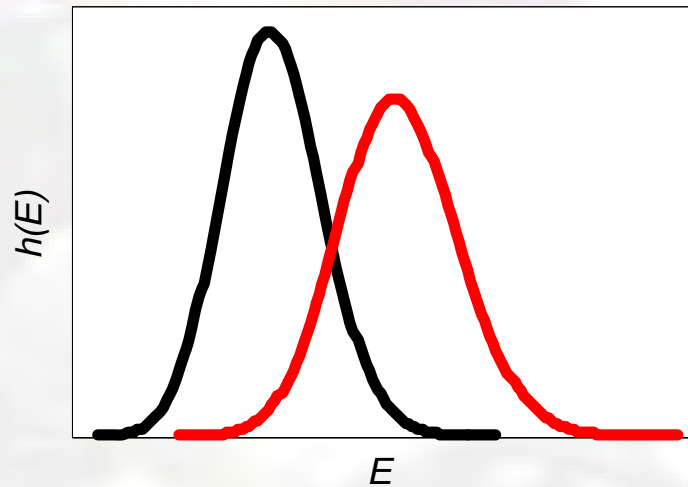


• **Resultado:** A probabilidade de encontrar a fase 0 e 1 na terceira cadeia é proporcional à razão entre as funções de partição:

$$\frac{Z_1}{Z_0} \propto \frac{p(0)}{p(1)}$$

$$\beta_1 F_1 - \beta_0 F_0 = -\ln \frac{Z_1}{Z_0}$$

Método das transições



Sim 0:

$E_0^{(1)} E_0^{(2)} \dots E_0^{(M)}$

Sim 1:

$E_1^{(1)} E_1^{(2)} E_1^{(2)} \dots E_1^{(M)}$

3ª
cadeia:

$E_0^{(1)} E_1^{(2)} E_1^{(2)} E_0^{(9)} \dots E_\sigma^{(x)}$

Probabilidade de observar uma energia na cadeia σ :

$$p_\sigma(E_\sigma) = \underbrace{\Omega_\sigma(E_\sigma)}_{\text{Densidade de estados}} \frac{\exp[-\beta_\sigma E_\sigma]}{Z_\sigma}$$

Densidade de estados

$$h_\sigma(E_\sigma) \approx p_\sigma(E_\sigma)$$

Probabilidade de aceitar troca de cadeia:

$$acc(E_0, 0 \rightarrow E_1, 1) = \min(1, e^{\beta_1 E_1 - \beta_0 E_0 - c})$$

Probabilidade estacionária na 3ª cadeia:

$$p(E_\sigma, \sigma) = ?$$

Método das transições

Pode-se demonstrar que:

$$\beta_1 F_1 - \beta_0 F_0 = -\ln \frac{Z_1}{Z_0} = c + \ln \frac{p(1)}{p(0)} + \ln \frac{\Omega_0^{tot}}{\Omega_1^{tot}}$$

Probabilidade de encontrar a fase 0 e 1 na 3ª cadeia:

$$p(\sigma) = \sum_{E_\sigma} p(E_\sigma, \sigma)$$

Número de estados totais acessíveis de cada fase:

$$\Omega_\sigma^{tot} = \sum_{E_\sigma} \Omega_\sigma(E_\sigma) dE_\sigma$$

Método das transições

- Como estimar $p(E_\sigma, \sigma)$?
 - Matriz de transições

Probabilidade de transição na 3ª cadeia:

$$\Gamma(E_0, 0 \rightarrow E_1, 1) = p_1(E_1) \times acc(E_0, 0 \rightarrow E_1, 1)$$

Estimado a partir de $h_1(E_1)$

termo conhecido

Construir matriz de todas as transições possíveis:

$$\Pi = \begin{bmatrix} 1 - \sum_{E_1} \Gamma(E_0, 0 \rightarrow E_1, 1) & \Gamma(E_1, 1 \rightarrow E_0, 0) \\ \Gamma(E_0, 0 \rightarrow E_1, 1) & 1 - \sum_{E_0} \Gamma(E_1, 1 \rightarrow E_0, 0) \end{bmatrix}$$

Probabilidade estacionária na 3ª cadeia (forma matricial):

$$\mathbf{p} = \Pi \mathbf{p}$$

\mathbf{p} é o vector próprio à direita de Π com valor próprio 1

Método das transições

- Como estimar $\Omega_{\sigma}^{tot} = \sum_{E_{\sigma}} \Omega_{\sigma}(E_{\sigma}) dE_{\sigma}$?
 - Estimar razão entre número de estados totais: $\ln(\Omega_0^{tot} / \Omega_1^{tot})$

Probabilidade
estacionária na 3ª cadeia:

$$p(E_{\sigma}, \sigma) = \frac{\Omega_{\sigma}(E_{\sigma}) dE_{\sigma}}{\Omega_{\sigma}^{tot}} p(\sigma)$$

Probabilidade de estado
com energia E na cadeia σ

Probabilidade da fase σ
na 3ª cadeia

$$\frac{p(E_0, 0)}{p(E_1, 1)} = \frac{p(0)}{p(1)} \frac{\Omega_0(E_0) dE_0}{\Omega_1(E_1) dE_1} \frac{\Omega_1^{tot}}{\Omega_0^{tot}}$$

Método das transições

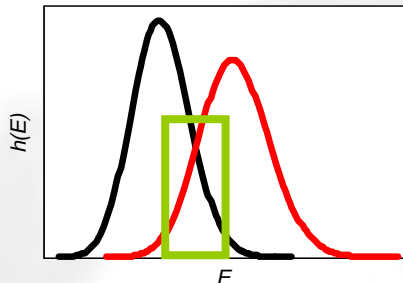
- Como estimar $\Omega_{\sigma}^{tot} = \sum_{E_{\sigma}} \Omega_{\sigma}(E_{\sigma}) dE_{\sigma}$?
 - Estimar razão entre número de estados totais: $\ln(\Omega_0^{tot} / \Omega_1^{tot})$

Probabilidade estacionária na 3ª cadeia:

$$p(E_{\sigma}, \sigma) = \frac{\Omega_{\sigma}(E_{\sigma}) dE_{\sigma}}{\Omega_{\sigma}^{tot}} p(\sigma)$$

Escolher energia E comum aos dois sistemas:

$$E_0 = E_1 = E$$



Probabilidade de estado com energia E na cadeia σ

Probabilidade da fase σ na 3ª cadeia

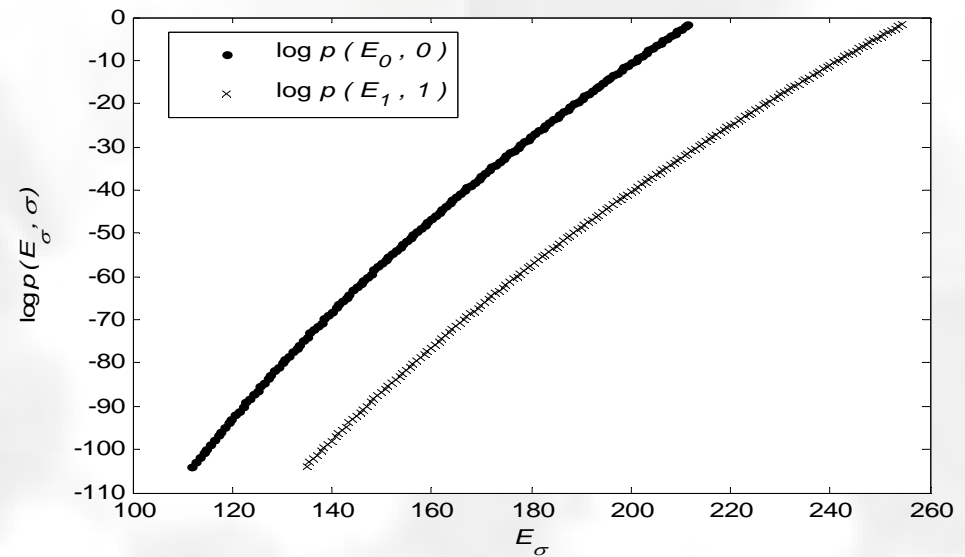
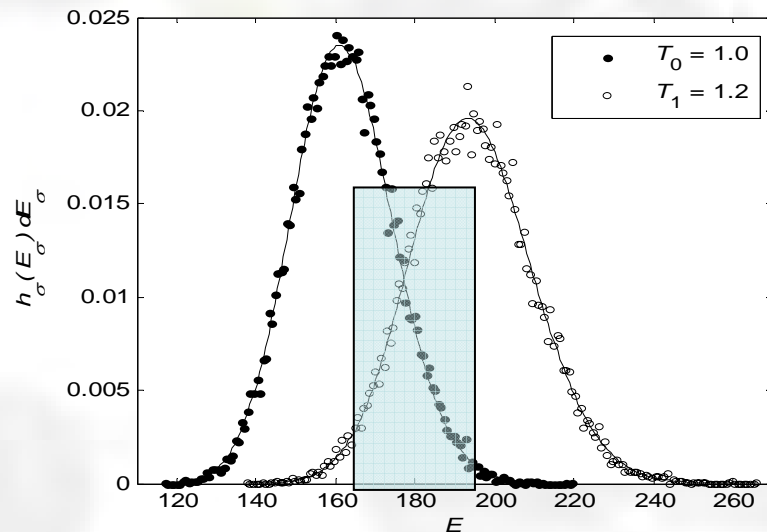
$$\frac{p(E, 0)}{p(E, 1)} = \frac{p(0)}{p(1)} \frac{\Omega_0(E) dE_0}{\Omega_1(E) dE_1} \frac{\Omega_1^{tot}}{\Omega_0^{tot}}$$

$$\ln \frac{\Omega_0^{tot}}{\Omega_1^{tot}} = \ln \frac{p(E, 1)}{p(E, 0)} - \ln \frac{p(1)}{p(0)} - \ln \frac{dE_1}{dE_0}$$

Método das transições

- Condições de aplicabilidade:
 - Deve existir uma zona de sobreposição dos histogramas com estatística suficiente

$$\frac{p(E, 0)}{p(E, 1)} = \frac{p(0)}{p(1)} \frac{\Omega_0(E) dE_0}{\Omega_1(E) dE_1} \frac{\Omega_1^{tot}}{\Omega_0^{tot}}$$



Método das transições

- Condições de aplicabilidade:
 - Os dois sistemas devem ser equivalentes^{j3}

$$\frac{p(E,0)}{p(E,1)} = \frac{p(0)}{p(1)} \frac{\Omega_0(E) dE_0}{\Omega_1(E) dE_1} \frac{\Omega_1^{tot}}{\Omega_0^{tot}} \Rightarrow \Omega_0(E) = \Omega_1(E)$$

(ou têm uma relação conhecida)

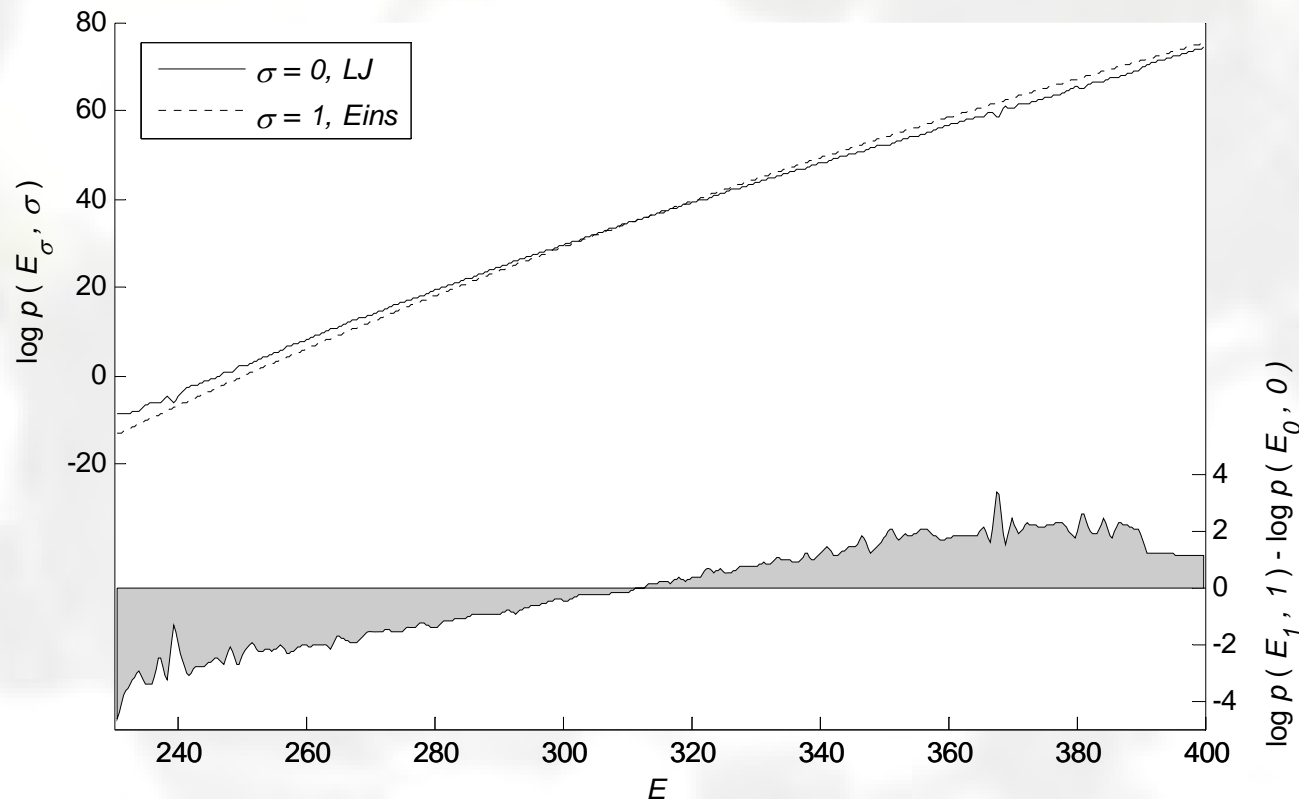
j3

Quando nao se conhece a densidade de estados

js; 23-07-2009

Método das transições

- Condições de aplicabilidade:
 - Os dois sistemas devem ser equivalentes ^{j5}

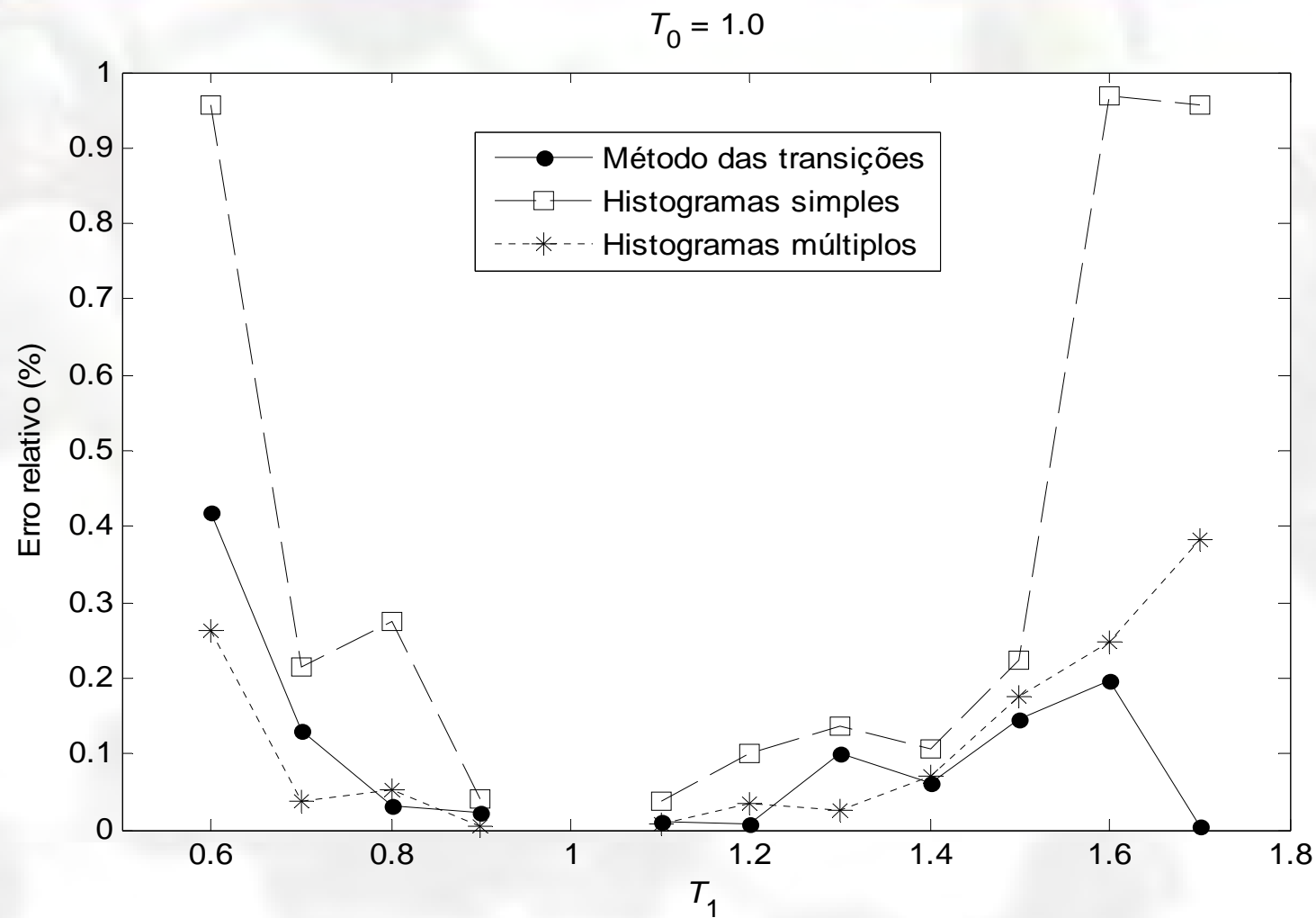


j5

Quando nao se conhece a densidade de estados

js; 23-07-2009

Método das transições: Resultados



Diferenças de energia livre entre sistemas diferentes

- Construção de um percurso reversível entre os dois sistemas:
 - Método de Frenkel e Ladd

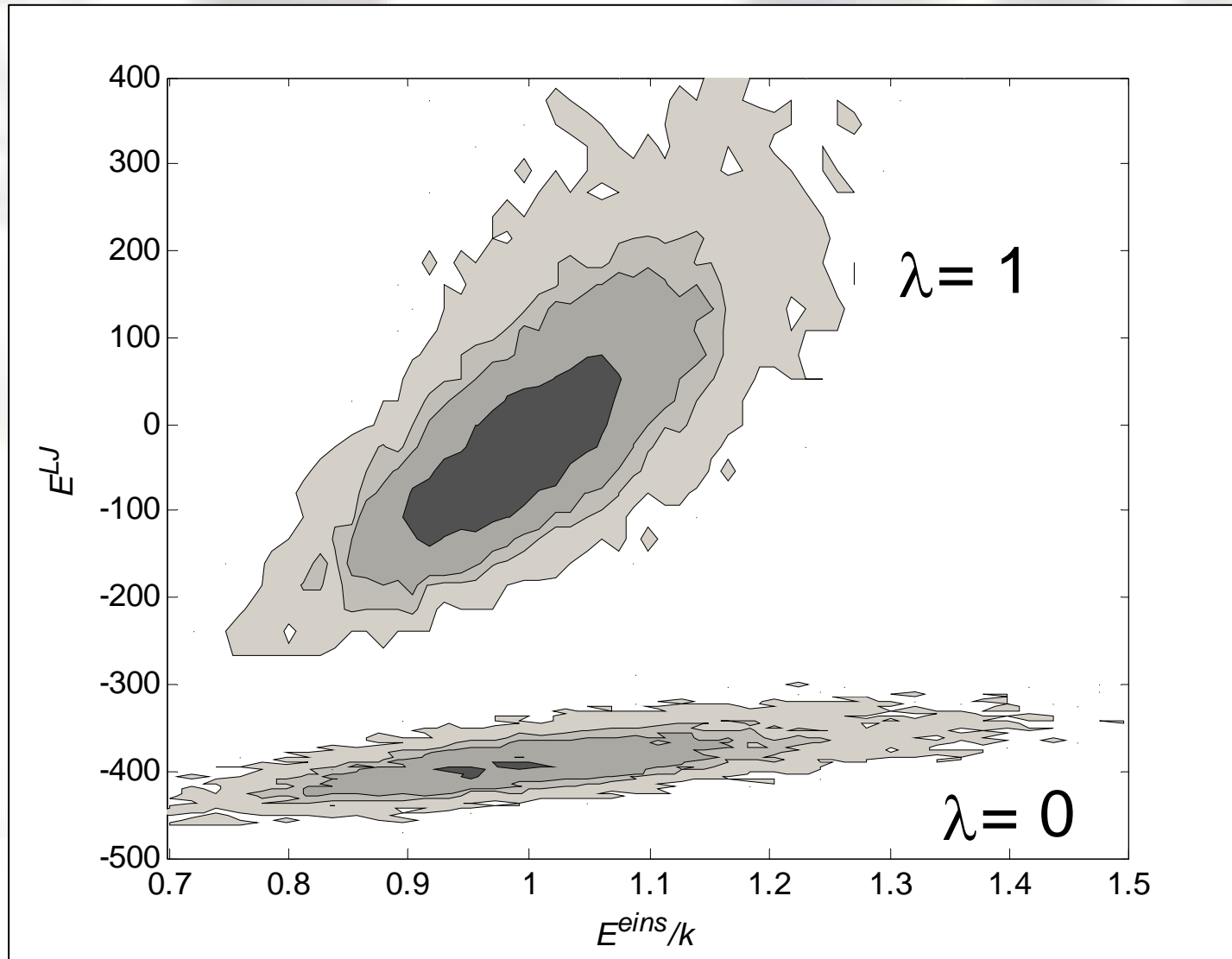
$$E(\mathbf{r}^N, \lambda) = (1 - \lambda) E^{\text{I}}(\mathbf{r}^N) + \lambda E^{\text{II}}(\mathbf{r}^N)$$

Sólido de
Lennard-Jones

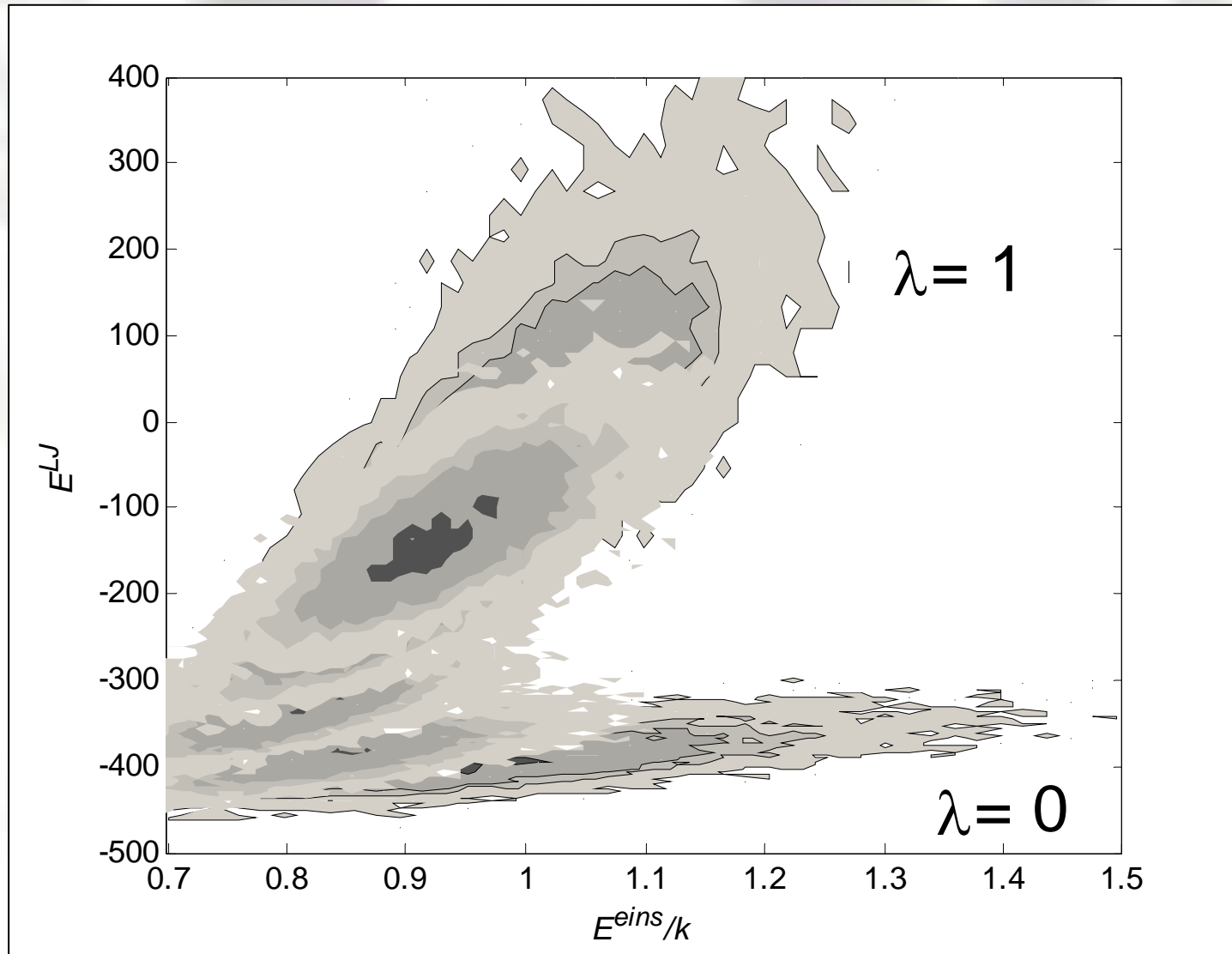
Cristal de
Einstein

- 2 Simulações: $\lambda=0$ e $\lambda=1$
- Registrar histograma bidimensional $h_\lambda(E^{\text{I}}, E^{\text{II}})$
- Densidade de estados $\Omega(E^{\text{I}}, E^{\text{II}})$
 - Não depende de λ

Diferenças de energia livre entre sistemas diferentes



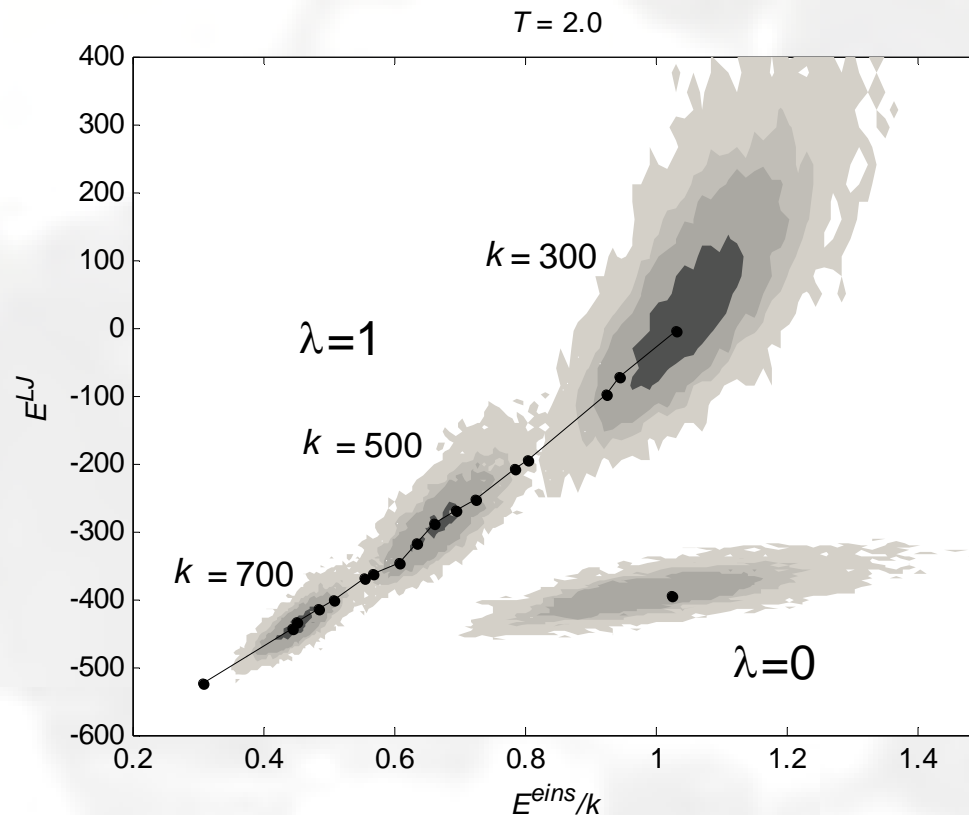
Diferenças de energia livre entre sistemas diferentes



Sistemas de Referência: Cristal de Einstein

- Como garantir a sobreposição imediata dos dois histogramas?

- Variar a temperatura relativa do sistema II: $E^{eins}(\mathbf{r}^N) = k \sum_i^N \Delta r_i^2$

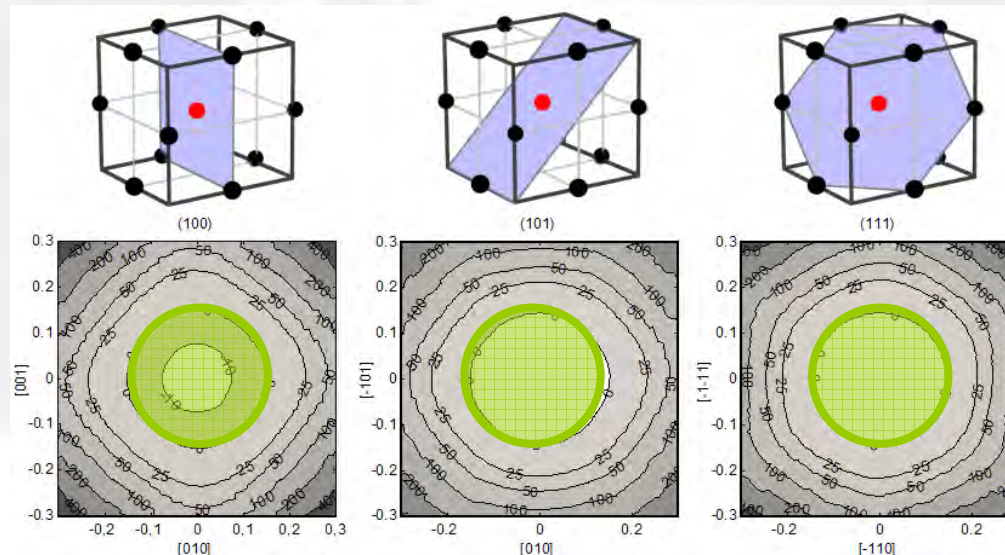


Sistemas de Referência: Potencial generalizado

- Como garantir a sobreposição imediata dos dois histogramas?
- Alterar a função do potencial da partícula independente

$$E_i^{gen}(\Delta \mathbf{r}_i) \equiv E_i^{gen}(\Delta r, \theta, \varphi) = p_0(\theta, \varphi) + p_1(\theta, \varphi) \Delta r^1 + \dots + p_n(\theta, \varphi) \Delta r^n$$

- Pode ser construído verificando como varia o potencial de LJ de uma partícula no limite $T \rightarrow 0$

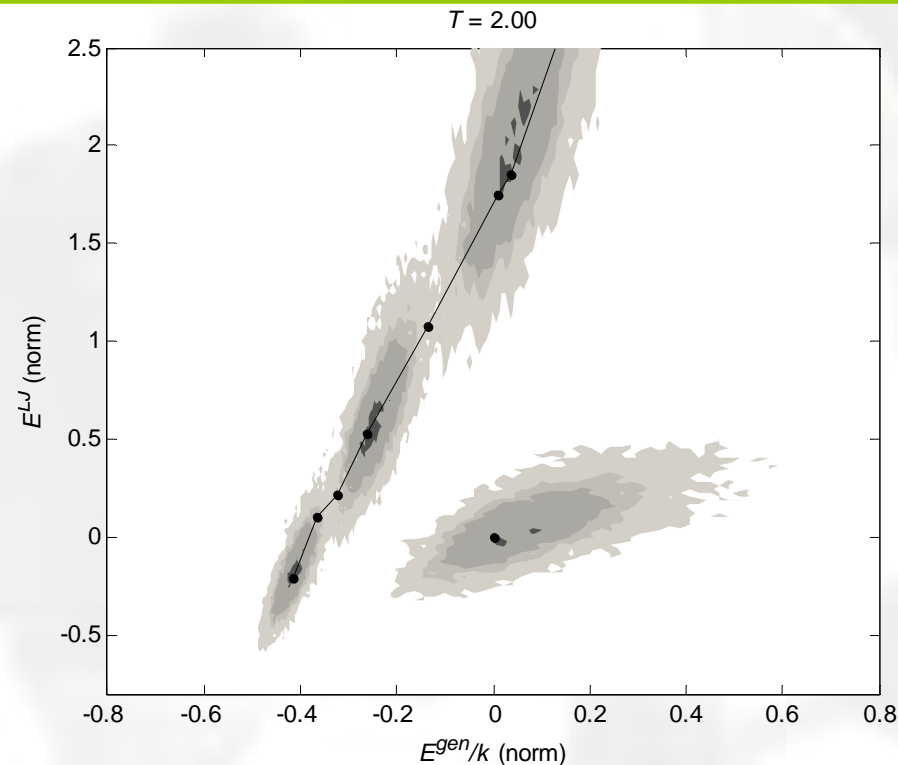


Na prática, verifica-se que os Δr observados nas simulações são da ordem dos 0.1

Sistemas de Referência: Potencial generalizado

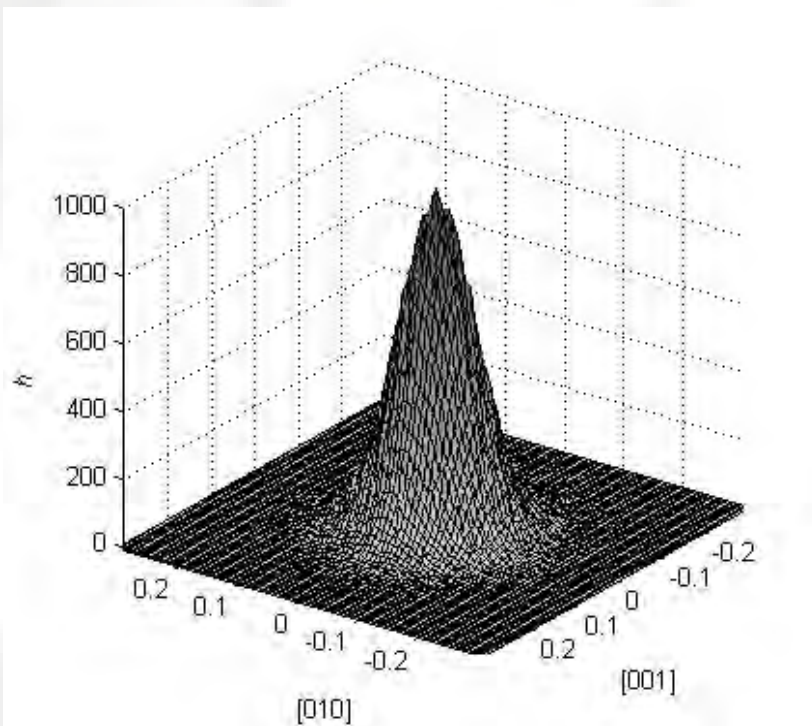
- Como garantir a sobreposição imediata dos dois histogramas?
- Alterar a função do potencial da partícula independente

$$E_i^{gen}(\Delta \mathbf{r}_i) \equiv E_i^{gen}(\Delta r, \theta, \varphi) = p_0(\theta, \varphi) + p_1(\theta, \varphi) \Delta r^1 + \dots + p_n(\theta, \varphi) \Delta r^n$$



Sistemas de Referência: Potencial efectivo

- Como garantir a sobreposição imediata dos dois histogramas?
- Igualar, nos dois sistemas, a distribuição média das partículas em torno dos seus pontos de equilíbrio



Na simulação $\lambda = 0$:

$$p(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \propto e^{-\beta E_i^I(\Delta x, \Delta y, \Delta z)}$$

j8

Definir o potencial da simulação $\lambda = 1$:

$$E_i^{eff}(\Delta x, \Delta y, \Delta z) = -\frac{k}{\beta} \log[h(\Delta x, \Delta y, \Delta z)]$$

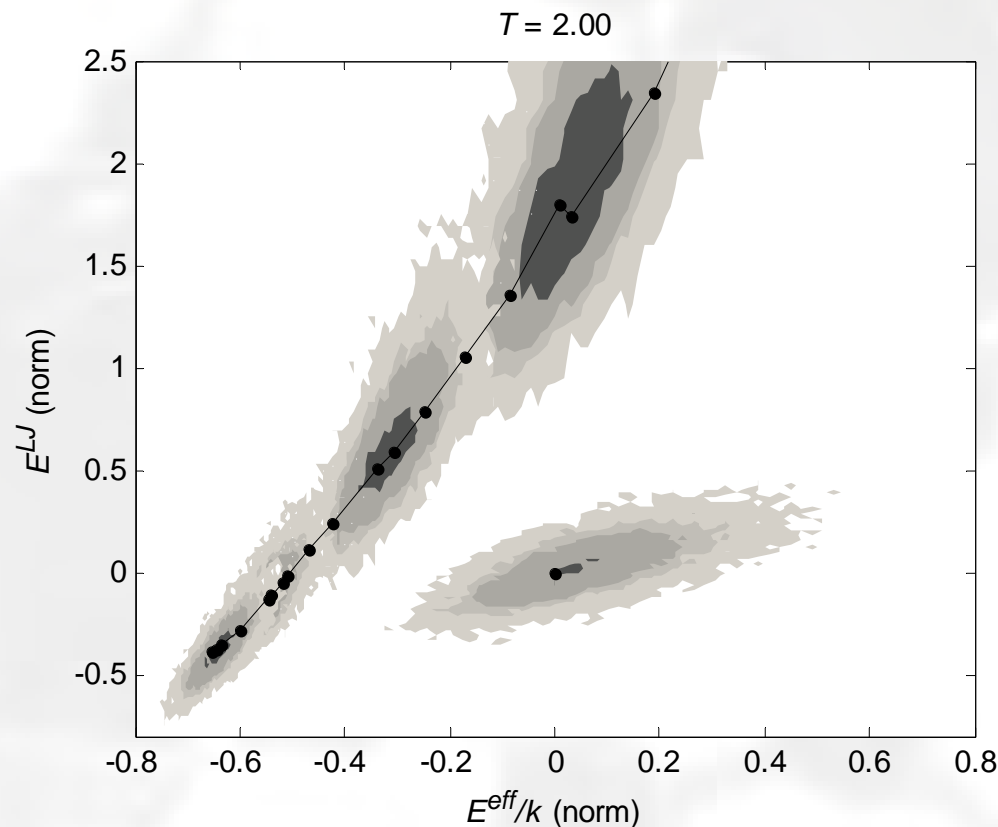
j8

mais um factor de normalização

js; 23-07-2009

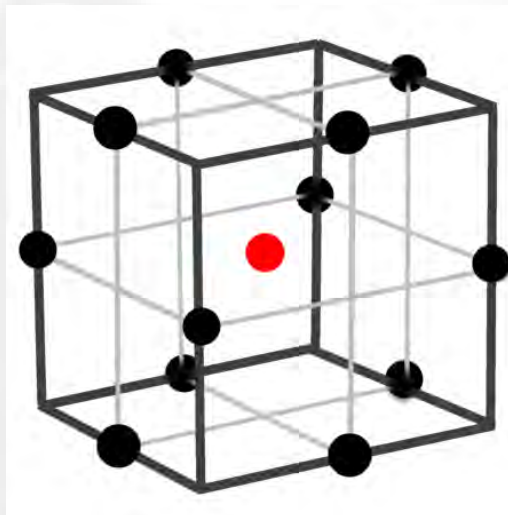
Sistemas de Referência: Potencial efectivo

- Como garantir a sobreposição imediata dos dois histogramas?
- Igualar, nos dois sistemas, a distribuição média das partículas em torno dos seus pontos de equilíbrio



Sistemas de Referência: Outros

- Como garantir a sobreposição imediata dos dois histogramas?
- Considerar a correlação entre partículas.
 - Aglomerados de M partículas correlacionadas
 - Aglomerados independentes entre si.
 - Necessário incluir um termo que ligue as partículas ao ponto de rede



Conclusões

- Desenvolveu-se um método para calcular diferenças de energia livre entre dois sistemas:
 - A sobreposição dos histogramas é essencial;
 - Os sistemas têm de ser idênticos;
 - Relação com o método dos histogramas.
- Procurou-se alterar o sistema de referência para que esse método possa ser aplicado:
 - Sistemas de partículas independentes não garantem a sobreposição dos estados gerados;
 - Deverá ser necessário considerar a correlação entre partículas
 - É essencial manter a simplicidade do sistema de referência